

## ARCHIV

COL

# PHARMACIE.

Air MostioN

Deutschen Apotheker-Vereins.

Historycyclen and the entries haddener J. Grove in Bellin

mir/shell vapor

E. Reichardt

CHINA CE

MVI. Jahrgang.

im sell-privatage des Dentschen Apothekist-Vereins Berlin 1889.

## **ARCHIV**

DER

# PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins.

Herausgegeben von dessen Geschäftsführer J. Greiss in Berlin
unter Redaktion

von

## E. Reichardt

in Jena.

NEW YORK BO PUCAL

XVI. Jahrgang.

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins Berlin 1889.

## **ARCHIV**

DER

# PHARMACIE.

CCXXVII. Band.
Dritte Reihe, XXVII. Band.

Herausgegeben

VOID

NEW YORK BOTANICAL CARDEN

Geschäftsführer des Deutschen Apothekervereins J. Greiss in Berlin

unter Redaktion

von

## E. Reichardt

in Jena.

68. Jahrgang.

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins.

Berlin 1889.

# XA ·R 4682 VBU 227

3.95%

# PHARMACIE

Land J. 72.Z'F page 31/22 | 5 % | Let 1

prison in the court in the present ordered. The Continued and Description of the Continued of the Continued

grander Vice Charles

E. Reichardi

in Jense

68. Jahrgang.

an Selbstveriage, des Deutschen Apothekon-Vereins.
Berlin 1889.

1889. Januar. 1

## ARCHIV DER PHARMACIE.

### Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XVI. Jahrgang, Bd. 227, Hft. 1. (3. Reihe, Bd. 27, Hft. 1.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin. Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

### Inhalt:

| ··  | • .   |       |
|---|---|-------|
| A. Originalı  | nitteilungen.   | Seite |
| F. A. Flückiger, Nachweis kleinst                               | er Mengen von Arsen   | 1     |
|   | .,  |       |
| B. Mona   | tsbericht.  |       |
|   |   | :     |
| Seite   |   | Seite |
| F. Göhring, Darstellung von                                     | L. Crismes, Safranin, einneues                              |       |
| Sauerstoff  | Reagens auf Traubenzucker .                                 |       |
| nonbtolioum florium 42  | II. Weigmann, Weizen  | 26    |
| naphtolicum flavum  | H. Schreib, Wasser<br>G. Ambühl, Schweineschmalz            | 26    |
| Wright, Die Entbitterung der                                    | E. Sell, Branntwein   | 37    |
| Cascara Sagrada   | H. Fresenius, Futterknochen-                                |       |
| E. Ritsert und Hager, Zur                                       | mehl  |       |
| Prüfung des Glycerins 32  | J. König, Kaffee  | 38    |
| E. Hirschsohn und J. Biel,                                      | Edmund O. von Lippmann,                                     |       |
| Zum Nachweis des Baumwoll-                                      | Honig   |       |
| samenöls im Olivenöl 32   | Uffelmann, Luft   |       |
| O. Wallach, Zur Prüfung der                                     | D. B. Dott und Ralph Stock-                                 |       |
| ätherischen Ole : 32  | man, Derivate des, Morphins                                 | 10    |
| C.Schwarz, Gefärbt. Insekten-                                   | C. J. H. Warden, Embeliasäure<br>David Hooper. Üb. Kreuzung |       |
| pulver  | verschiedener Cinchona-Arten                                |       |
| E. Utescher u. E. Dieterich,                                    | und deren Einfluß auf den                                   |       |
| Spiritus saponatus  | späteren Alkaloidgehalt der                                 |       |
| Kobbe, Zur Prüfung d.Sulfonals 33                               | Rinde   | 41    |
| E. Jacobsen, Thiol u. Ichthyol 34<br>F. Nelissen, Ameisensaures | William Kirkby, Blüten von                                  |       |
| Natrium als Reduktionsmittel 34                                 | Chrysanthem, cinerariaefolium                               |       |
| C. Reinhardt, Die Benutzung                                     | und Chrysanthemum roseum.                                   |       |
| des denaturier, ~ Spiritus als                                  | James Edgar Stevenson,                                      |       |
| Brenustoff : 34   | Pfeffersorten   | 7.1   |
| C. Reinhardt, Wässerige Lö-                                     | handelssorten   |       |
| sungen von Wein- und Citron-                                    | Will Henry Clark, Grindelia                                 |       |
| säure haltbar zu machen 35                                      | robusta u. Grindelia squarrosa                              |       |

Die gerichtlich - chemische Ermittelung von Giften in Nahrungsmitteln, Luftgemischen, Speiseresten, Körperteilen etc., von Dr. Georg Dragendorff, ordentl. Professor der Pharm, a. d. Universität Dorpat 47 Handbueh der prakt. Pharmacie von Beckurts und Hirsch. 48

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2-3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 46

Alle Beiträge für das "Archiv" sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstraße No. 3/4, einzusenden.

## Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des "Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

## Bach & Riedel,

BERLIN S., Alexandrinenstr. 57.

## Emaille schmelzerei u. Schriftmalerei. FABRIK und LAGER

pharmaceut., chemischer, physikalischer Apparate, Geräthschaften 'u. Gefässe.

## Vollständige Einrichtungen für Apotheken u. Laboratorien.

Ergänzung einzelner Standgefässe nach Muster. Medicinglas in sauberer Arbeit.

· Reelle Bedienung. - Solide Preise.

Tinet. Valerian. & rad. Valerian. Hercyn, sowie homöopath. und alle Tineturen Ph. G. II.
Blankenburg a. Harz.

Dr. Weppen & Lüders.

[3] Einwickelpapiere,

eleg. Farben, 5 Ko. frei 46 5. Oberwesel a. Rh. Fr. Reusch. Rhein- und Moselweine.

eigenes Wachstum.

## ARCHIV DER PHARMACIE.

27. Band, 1. Heft.

## A. Originalmitteilungen.

### Nachweis kleinster Mengen von Arsen.

Von F. A. Flückiger.

Die folgenden Zeilen sollen hauptsächlich der viel besprochenen, viel angefochtenen Reaktion des Arsenwasserstoffes auf Silbernitrat und der einstweilen noch nicht genügend aufgeklärten Zersetzung des Quecksilberchlorids durch AsH<sub>3</sub> gelten.

Dafs zwischen letzterem und dem Silbernitrat eine Einwirkung stattfinde, hat Soubeiran¹) gelegentlich erwähnt, aber erst Lassaigne²) beobachtete, wenn auch nur flüchtig, dafs hierbei nicht nur Silber abgeschieden, sondern auch unter Umständen eine grünlich gelbe Verbindung gebildet werde.

Gutzeit³) war es vorbehalten, diese Erscheinung zum Zwecke der Erkennung des Arsens nutzbar zu machen. Er zeigte, daß Arsenwasserstoff, welchem man eine konzentrierte Auflösung von Silbernitrat darbietet auf dem mit der Lösung betupften Papiere einen gelben Fleck hervorruft, während nur eine Schwärzung der mit Silbersalz getränkten Stelle eintritt, wenn das letztere in mehr als gleichviel Wasser gelöst zur Anwendung kommt. Der gelbe Fleck wird ebenfalls, durch Silberausscheidung, schwarz, wenn er Wasser aufnimmt, also schon bei längerem Verweilen in einer nicht völlig trockenen Atmosphäre; ich finde, daß die Schwärzung sogar im Exsiccator, und zwar auch im dunkeln, allmählich eintritt.

Den Schlüssel zur Erklärung der erwähnten Reaktionen verdanken wir einer sehr gründlichen Untersuchung von Poleck und Thümmel. $^4$ )

<sup>1)</sup> Journ. de Pharm. XVI (1830) 347.

<sup>&</sup>lt;sup>2)</sup> Journ. de Chimie médicale XVI (1840) 686; Gmelin, Handbuch d. anorgan. Chemie, 5. Aufl., II (Heidelberg 1853) 681.

<sup>3)</sup> Pharm. Zeit., Bunzlau 1879, 263, nach Poleck's Angabe.

<sup>4)</sup> Archiv d. Pharm. 222 (1884), 8.

Die gelbe, zwar krystallisierende, aber nicht haltbare Verbindung entsteht unter Austritt von Salpetersäure in folgender Weise:

$$AsH_3 + 6 NO_3Ag = 3 NO_3H + AsAg_3(NO_3Ag)_3$$

Durch Wasser wird das gelbe Silberarsen-Silbernitrat zersetzt:

$$AsAg_3(NO_3Ag)_3 + 3OH_2 = 3NO_3H + As(OH)_3 + 6Ag$$
, oder

$$2 \text{ AsAg}_3(\text{NO}_3\text{Ag})_3 + 3 \text{ OH}_2 = 6 \text{ NO}_3\text{H} + \text{As}_2\text{O}_3 + 12 \text{ Ag},$$

sofern nicht etwa der schwarze Niederschlag vielmehr ein Silberhydrat ist, was noch näher zu untersuchen wäre.<sup>1</sup>)

Jedenfalls ist hiernach ersichtlich, warum die gelbe Verbindung  ${\bf AsAg_3(NO_3Ag)_3}$  in verdünnten Silberlösungen nicht erscheint.

Poleck's Verdienst ist es auch, die Arsennachweisung Gutzeit's in die Pharmacopoea Germanica durchgesetzt zu haben; ein Verdienst muß hierin anerkannt werden, obwohl es an Widerspruch nicht gefehlt hat. Ohne Poleck's Bemühung wäre der treffliche Vorschlag Gutzeit's unverdienter Vergessenheit anheimgefallen; er fehlt z.B. im "Archiv der Pharmacie" so gut wie in den "Jahresberichten der Pharmacie".

Das erste Beispiel der Anwendung des gedachten Verfahrens findet sich in der Pharmakopöe bei Gelegenheit des Acidum hydrochloricum (spez. Gewicht = 1,124). Bei dieser wie bei anderen Säuren wird die Möglichkeit eines Gehaltes an  $\mathrm{SO}_2$  oder  $\mathrm{HPO}(\mathrm{OH})_2$  berücksichtigt; durch Wasserstoff würde daraus  $\mathrm{SH}_2$  oder  $\mathrm{PH}_3$  entstehen, welche beide auf Silbernitrat wirken. Um die Bildung dieser Gase zu vermeiden, gibt man nach Vorschrift der Pharmakopöe Jodlösung zu, wodurch  $\mathrm{SO}_2$  in  $\mathrm{SO}_4\mathrm{H}_2$  und  $\mathrm{HPO}(\mathrm{OH})_2$  in  $\mathrm{PO}_4\mathrm{H}_3$  übergeführt, also unschädlich gemacht wird; ebenso gut oder besser läßst sich zu dem genannten Zwecke Bromwasser benutzen:

$$SO_2 + 2 OH_2 + 2 Br = 2 BrH + SO_4H_2$$
  
 $HPO(OH)_2 + OH_2 + 2 Br = 2 BrH + PO_4H_2$ 

und

Die hierbei entstehende Jodwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure ist für die Reaktion nicht hinderlich und der Überschuß von Brom ist vermittelst Phenol (Carbolsäure) leicht zu beseitigen, wie Beckurts<sup>2</sup>) gezeigt hat.

<sup>1)</sup> Vergl. O. von der Pfordten, Ber. d. d. chem. Ges. 1888, p. 2292.

<sup>2)</sup> Jahresbericht d. Pharm. 1885, p. 236.

3 ccm Salzsäure sollen nach der Pharmakopöe weiterhin mit 6 ccm Wasser und "einigen Stückchen" Zink in ein Glasrohr gebracht werden, dessen Öffnung mit Filtrierpapier verschlossen ist; die Mitte der Papierscheibe empfängt einen Tropfen der Auflösung von 1 Teil Silbernitrat in 1 Teil Wasser. Zur Ausführung der gleichen Probe werden bei Acidum phosphoricum 5 ccm (mit 5 ccm Schwefelsäure von 1,112 spez. Gewicht), bei Acidum sulfuricum von 1,838 spez. Gewicht aber 2 ccm (nebst 10 ccm Wasser) genommen.

Das bei den genannten Säuren von der Pharmakopöe vorgeschriebene Verfahren ist als ein sehr rohes zu bezeichnen; mit Recht sind demselben Vorwürfe gemacht worden, doch zum Teil allerdings auch wenig begründete. "Einige Stückchen Zink" können leicht das Gewicht einer ganzen Anzahl Gramme erreichen; übergießt man sie mit der angegebenen Menge der Säure, so beginnt alsbald eine heftige Gasentwickelung, welche dem Nachweise des Arsens durchaus nicht zu statten kommt. Ist viel Arsen vorhanden, so wird ein Teil desselben feinpulverig abgeschieden und ein Teil allerdings in Arsenwasserstoff übergeführt. Aber die Erwärmung der Flüssigkeit geht leicht so weit, daß allzu reichliche Mengen Wasser aufspritzen und die Bildung der schön gelben Verbindung unterdrücken. Zeigen sich dann schwarze Flecke, so ist man nicht berechtigt, sie dem Arsen allein zuzuschreiben. Mit Rücksicht hierauf muß das Verfahren der Pharmakopöe mißbilligt werden, aber nicht der ihm zu Grunde liegende Gedanke.

Eine erste Bedingung zum Gelingen des fraglichen Versuches ist doch wohl die, daß die Entwickelung des Arsenwasserstoff enthaltenden Gases nicht stürmisch erfolge, damit nur wenig Wasserdampf mitgerissen werde. Bei der heftigen Gasentwickelung, welche man nach Anleitung der Pharmakopöe herbeiführt, werden zahlreiche Wassertropfen in die Höhe geschleudert; es wäre richtiger gewesen, die Pharmakopöe hätte die Höhe, nicht die Weite ihres Glasrohres angegeben. Auch ist der eingeschobene Baumwollpfropf nutzlos, sofern ihm wenigstens zugemutet wird, den Wasserdampf einigermaßen zurückzuhalten. Spritzen Wassertropfen an die Baumwolle, so mögen sie freilich hängen bleiben, aber der Gasstrom wird sich alsdann hier erst recht mit Wasser sättigen und sogar Tropfen an das Papier heraufreissen.

Zur erfolgreichen, sicheren Ausführung des Versuches scheint es mir erforderlich, die Gasentwickelung genauer zu beherrschen und das Wasser besser zurückzuhalten; den Dampf ganz auszuschließen, würde zu weit führen.

Recht gut kann das Zink auf ungefähr 1 g beschränkt werden; ist es in Stäbchen von nicht über 5 mm Dicke zur Hand, so genügt ein Stück von 4 mm Länge zu einem Versuche. Die Lebhaftigkeit der Wasserstoffentwickelung ist zum Teil durch die Beschaffenheit des Metalles bedingt; nimmt man es in Pulverform, so erfolgt die Einwirkung der Säure zu rasch, namentlich wenn man z. B. Salzsäure von mehr als 1.04 spez. Gewicht oder gar Schwefelsäure von 1,139 spez. Gewicht anwendet. Diese von der Pharmakopöe vorgeschriebene Stärke der beiden Säuren muß auf ungefähr 1,036 (71/3 Proz. HCl) für die Salzsäure und 1,055 (81/3 Proz. SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>) für die Schwefelsäure ermäßigt werden: 4 ccm der so weit verdünnten Säuren geben Wasserstoff in zweckmässiger Menge und Raschheit. Man bedient sich zu den Versuchen enghalsiger Kölbehen von 50 ccm Inhalt oder auch 10 cm hoher Stehcylinder, welche halb so viel zu fassen vermögen. Um Wasserdampf und aufspritzende Tropfen zurückzuhalten, dreht man auf die Mündung des Gefässes zwei Scheibehen aus Filtrierpapier. Diese Mündung nehme ich lieber von nur 11/, cm Durchmesser, nicht 3 cm, wie die Pharmakopöe will. Bei einer gleichen Gasmenge wird diese deutlicher auf eine kleinere als auf eine größere Fläche wirken, es liegt also kein Grund vor, ein Reagierrohr von ganz ungewöhnlicher Weite zu bevorzugen. Ebenso überflüssig ist es, gerade 1 Teil des Silbernitrates genau in 1 Teil Wasser aufzulösen; ich bringe in mein Glas so viel Wasser zu dem Silbersalze, dass von dem letzteren bei jeder Temperatur, welche der Arbeitsraum jemals erlangen kann, noch eine reichliche Menge ungelöst bleiben muß. In diese stets gesättigte Silberlösung taucht ein Glasröhrchen, mittels dessen leicht ein einziger Tropfen herausgeholt werden kann. Einen Stöpsel bekommt das Gefäss nicht, sondern ich bedecke es mit einem Porzellantöpfehen, um Licht und Staub abzuhalten. Ein Tropfen der Silberlösung wird zu Anfang des Versuches auf die Mitte eines kleinen Stückes Filtrierpapier (Quadrat von 4 cm Seite) gegeben und diesem Zeit gelassen, um gleichmäßig einzudringen; ist die Gasentwickelung im Gange, so dreht man sogleich das Silberpapier auf die bereits mit den beiden anderen Papierscheiben verschlossene Mündung. Es ist gut, die Reaktion in einem wenig belichteten Raume vorzunehmen; zeigt sich nach einer Stunde kein gelber Fleck, so betrachte man auch die Innenseite des Silberpapieres, wo die

Färbung oft deutlicher hervortritt. Die Silberlösung ist mit Salpetersäure anzusäuern, um die Reduktion des Nitrates durch den Wasserstoff selbst zu verhindern, wie Reichardt<sup>1</sup>) gezeigt hat.

Die Empfindlichkeit der Reaktion ist sehr groß und würde ja noch gesteigert werden, wollte man den Versuch so einrichten, daß kein Arsenwasserstoff entweichen könnte, ohne von dem Silbernitrat gebunden zu werden. Man würde das Gas in die Lösung des Nitrates eintreten lassen, wie es z. B. Reichardt zur quantitativen Bestimmung des Arsens vorgeschlagen hat. Handelt es sich nur um den qualitativen Nachweis, so wird es genügen, das so höchst einfache Verfahren von Gutzeit anzuwenden. Aber die von der Pharmakopöe angegebene Ausführung läßt zu wünschen übrig; es ist zweckmässiger, die zu prüfenden Säuren bis zu dem oben, Seite 4, erwähnten Grade zu verdünnen und davon 1 oder 2 ccm anzuwenden. Gesetzt, es sei z. B. in 1000 Teilen der rohen Salzsäure 1 Teil As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorhanden, so fällt diese Verunreinigung auf 1/5, wenn wir die Säure mit dem vierfachen Gewichte Wasser verdünnen. Alsdann enthält 1 ccm nahezu noch 0,2 mg As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Schwefelsäure mit 1 Teil As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 1000 Teilen, auf das zwölffache Volum verdünnt, enthält nunmehr in 1 ccm blos noch 1/12 = 0,083 mg As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aber nach den folgenden Untersuchungen sind wir imstande, sehr viel weniger Arsenigsäure-Anhydrid sicher nachzuweisen; es ist also überflüssig, 2 oder 3 ccm der unverdünnten Säuren zu der Prüfung zu verwenden, und nicht nur überflüssig, sondern unzweckmässig.

Die große Empfindlichkeit der Gutzeit'schen Reaktion erlaubt auch, z.B. in Mineralwasser mit Leichtigkeit Arsen zu ermitteln. Ein Wasser wie etwa dasjenige von Bourboule in der Auvergne, welches nach Lefort<sup>2</sup>) 5 mg Arsen im Liter, also 0,005 mg in 1 ccm enthält, oder gar zehnmal so viel, wie das von Oberlin und Schlagdenhauffen<sup>3</sup>) untersuchte Wasser von Schinznach in der Schweiz, muß sofort auf Papier reagieren, welches mit Silbernitrat oder Sublimat betupft ist. Ich habe dieses zunächst mit dem Wasser von Roncegno in Südtirol versucht. Nach Gläser und Kalmann,<sup>4</sup>) welchen ich für gütige Übersendung einer Probe dieses merkwürdigen Wassers ver-

<sup>1)</sup> Archiv d. Pharm. 221 (1883) 591.

<sup>2)</sup> Journ. de Pharm. IX (1884) 85, und VI (1882) 478.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) Journ. de Pharm. V (1882) 361, 490.

<sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges., 1888, 1638, 2880.

pflichtet bin, enthält es im Liter 0,2592 Natriumarsenat und 0,0188  $As_2O_5$ , reagiert also stark sauer; fernere Bestandteile sind reichliche Mengen von Ferrisulfat, Ferriphosphat, Magnesiumsulfat. Das Wasser gibt 7,9 g Verdampfungsrückstand. 10 cem enthalten hiernach im ganzen 1,621 mg  $As_2O_5$ , entsprechend 1,394 mg  $As_2O_3$ ; 1 cem des Wassers also 0,1621 mg  $As_2O_5$  oder 0,1394 mg  $As_2O_3$ . Diese Menge läßt sich mit Zink und Salzsäure vermittelst Sublimatpapier oder Silbernitratpapier nachweisen, vermittelst des letzteren auch noch bei hundertfacher Verdünnung.

Wird das Wasser von Roncegno mit Ammoniak neutralisiert, so lentsteht ein reichlicher Niederschlag, hauptsächlich Ferrihydroxyd, welches sich auch der Arsensäure bemächtigt, so daß das Filtrat arsenfrei ist; gibt man den Niederschlag mit Zink und Salzsäure zusammen, so erhält man sofort die stärkste Arsenreaktion. Man überzeugt sich durch einen mit Bleiessig befeuchteten Papierstreifen, daß kein Schwefelwasserstoff im Spiele ist. — 40 ccm des Wassers von Roncegno enthalten, wie man sieht, mehr Arsen, als der größten Einzelgabe von As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 mg) entspricht, welche nach Pharmacopoea Germanica zulässig ist! Würde dieses Mineralwasser durch Kalkstein fließen, so müsste es wohl arsenfrei zu Tage treten.

Oberlin und Schlagdenhauffen halten dafür, daß in dem Wasser von Schinznach Calciumarsenat vorhanden sei, und schätzen den Gehalt eines Liters auf "un demi-dixième de milligramme d'arsenic", also wohl 0,05 mg As (nicht  $As_2O_3$ ), entsprechend 0,066 mg  $As_2O_3$ . Am Schlusse nennen sie 0,0001 g "arséniate de chaux par litre". Das Calciumarsenat enthält 37 Proz. Arsen, entsprechend 42 Proz.  $As_2O_3$ . In der letzteren Verbindung ausgedrückt enthielte ein Liter des genannten Wassers demnach 0,042 mg  $As_2O_3$  oder in 10 ccm ein wenig mehr als  $^4/_{10}$  mg, also eine Menge, welche sich durch Silbernitrat ohne weiteres erkennen ließe, wenn nicht zugleich Schwefel vorhanden wäre. Die quantitative Bestimmung des Arsens führten die genannten Straßburger Chemiker aus, indem sie das auf  $^1/_{10}$  eingedampfte Wasser von Schinznach mit  $SO_2$  und hierauf mit  $SH_2$  sättigten. Wie sie den gelbichen Niederschlag  $As_2S_3$  weiter behandelten, um zu einer Wägung zu gelangen, wird nicht erwähnt.

Die Quellenverwaltung in Schinznach hatte die Freundlichkeit, mir eine reichliche Menge ihres Wassers zu übersenden. Erwärmt man es gelinde in offener Schale, so dunstet die sehr geringe Menge Schwefelwasserstoff, welche es enthält, bald ab. Aber bei der, wenn auch nur geringen, Alkalinität des Wassers bleiben darin Sulfide zurück, welche beim Ansäuern zur Entwickelung von  $\mathrm{SH}_2$  Anlaß geben. Man kann daher das Wasser nicht auf Arsen prüfen, ohne die Sulfide zu beseitigen. Ich habe das Wasser deswegen konzentriert, zuletzt Brom zugegeben und den Überschuß des letztern verjagt. Dampfte ich auf diese Ar-1 Liter Wasser unter schließlichem Zusatze von Brom auf 10 cem ein. so gaben mir 2 cem dieses konzentrierten Wassers keinen gelben Fleck. Die darin anzunehmenden  $0.0132~\mathrm{mg}~\mathrm{As}_2\mathrm{O}_3$  müssten aber ohne Schwierigt keit vermittelst Silbernitratpapier zu erkennen sein.

Wenn man das Schinznacher Wasser eindampft, so scheiden sich allmählich Salze aus, welche alkalisch reagieren. Ich habe den Rückstand von 1 Liter des Wassers mit Brom behandelt, aber auch in der wieder eingedampften Salzmasse Arsen nicht nachzuweisen vermocht. Dieser Versuch wurde einmal mit Zink und Salzsäure, das zweite Mal mit Natrium-Amalgam ausgeführt.

 $10~\rm ccm$ des auf  $^{1}\!/_{100}$  Volum eingedampften Schinznacher Wassers habe ich ferner mit Salzsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff gesättigt, ohne daß sich ein Niederschlag von  $\rm As_{2}S_{3}$ nach 8 Tagen gezeigt hätte.

Es mag wohl in dieser Richtung seit der Untersuchung von Oberlin und Schlagdenhauffen eine Anderung in der chemischen Beschaffenheit des fraglichen Wassers eingetreten sein.

Bei der Silbernitratprobe verursachte die Beschaffung arsenfreien Zinks einige Schwierigkeit. Ich prüfte ein Dutzend Proben des aus verschiedenen Quellen als rein bezogenen Metalles und fand darunter nur zwei zweifellos frei von Arsen. Wenn die Fabriken diesem Punkte ernstlich ihre Sorgfalt zuwenden, so wird es wohl jeder gelingen, den höchsten Ansprüchen zu genügen; ich erlaube mir daher, die Namen derjenigen zu verschweigen, von welchen ich reines Zink erhalten habe. Leichter sind Schwefelsäure und Salzsäure arsenfrei zu haben oder mit Hilfe von Schwefelwasserstoff zu reinigen.

Es kam nun darauf an, zu ermitteln, ob der Gutzeit'schen Reaktion in der That die allgemein angenommene Schärfe zukomme. Als Ausgangspunkt diente zunächst eine Auflösung von Arsenigsäure-Anhydrid, welche im Liter 1,98 mg  $\mathrm{As_2O_3}$  enthielt, daher als Hundertstel-Normallösung bezeichnet werden mag, 1 ccm also = 1,98 mg  $\mathrm{As_2O_3}$ . Diese Hundertstellösung wurde so weit verdünnt, daß sie in vier Abstufungen

in je 1 ccm 0,198 mg, 0,0198 mg, 0,00198 mg, und endlich 0,000198 mg  $As_2O_3$  enthielt. Die letzte Stufe wäre demnach Einmilliontel-Normallösung. Die Bezeichnung Normallösung möge hier gestattet werden, obgleich sich einwenden läfst, daß sie bei dem erwähnten Gehalte an  $As_2O_3$  im Grunde nicht zutrifft.

Verfährt man in der oben, Seite 4, empfohlenen Art, indem man 1 ccm der Einmilliontellösung mit 5 ccm Schwefelsäure (1,055) oder Salzsäure (1,036) und Zink zusammenbringt, so erscheint nach einerhalben Stunde ein allerdings schwacher, aber unverkennbarer Fleck von rein gelber Farbe, deutlicher auf der Innenseite des Silberpapieres; befeuchtet man ihn mit Wasser, so wird er, wenn auch nicht schwarz, so doch bräunlich. Es versteht sich, daß durch jeden Versuch, der unter gleichen Umständen, aber mit reichhaltigerer Arsenlösung angestellt wird, eine stärkere Gelbfärbung hervorgerufen wird. Anderseits ist es nicht unmöglich, noch dann einen Anflug von Gelb zu erhalten, wenn man eine Zweimilliontel-Normallösung anwendet. In diesem Falle hätte man also 0,000099 mg, nahezu ½10000 eines Milligramms As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entsprechend 0,000074 mg (ungefähr ½13000) As nachgewiesen.

Diese Zahlen wurden weiter bestätigt mit Bezug auf Arsensäure. 0,630 g des Salzes  ${\rm AsO_4Mg(NH_4)6OH_2}$  wurden mit Hilfe eines Tropfens Schwefelsäure gelöst in 215,81 ccm Wasser; 0,630 des genannten Arsenates entsprechen (289:99 = 63:21,5813) 0,215813 Arsenigsäure-Anhydrid  ${\rm As_2O_3}$ , daher diese Lösung zu betrachten war, als enthielte sie 1 Teil  ${\rm As_2O_3}$  in Liter oder 0,215 mg  ${\rm As_2O_3}$  im Kubikcentimeter. Durch weiteren Wasserzusatz ließen sich ferner folgende Verhältnisse erreichen:

Lösung  $\alpha$ : 1 ccm entsprechend 0,002158 mg As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ,,  $\beta$ : 1 ,, ,, 0,000215 ,, ,, ,,  $\gamma$ : 1 ,, ,, 0,000107 ,, ,, ,,  $\delta$ : 1 ,, ,, 0,00005 ,, ,,

Je 1 ccm dieser vier Lösungen wurde zu oft wiederholten Malen in der oben, Seite 4, angegebenen Art mit Silbernitrat geprüft. Die Lösung  $\alpha$  gab einen sehr stark und rein gelb gefärbten Fleck der Verbindung  $\operatorname{AsAg_3(NO_3Ag)_3}$ , Lösung  $\beta$  einen erheblich weniger starken. doch ganz unverkennbaren. Bei Anwendung der Lösung  $\gamma$  konnte man in gutem Tageslichte den gelben, nur äußerst blassen Fleck allerdings noch wahrnehmen und die Reaktion deutlich zur Anschauung bringen, indem man die betreffende Stelle mit Wasser befeuchtete, worauf sie

bräunlich angehaucht erschien. Es ist begreiflich, daß man die Versuchsbedingungen nicht immer mit vollkommener Gleichheit einzuhalten imstande ist, daher die Reaktion mitunter mißlingt, wenn man nur jeweilen 1 ccm von  $\delta$  oder sogar von  $\gamma$  anwendet. Man kann also sagen, daß es vermittelst der hier dargelegten Methode ausführbar ist,  $^{1}/_{10\,000}$  eines Milligramms (nicht Gramms!) Arsenigsäure-Anhydrid nachzuweisen, und daß als praktische Grenze der Empfindlichkeit recht wohl  $^{1}/_{1000}$  mg gelten darf. Handelt es sich um solche Mengen arseniger Säure, welche dieses Gewicht übersteigen, so tritt volle Sicherheit ein selbst mit Berücksichtigung der Unmöglichkeit, die Verbrauchsbedingungen mit absoluter Genauigkeit einzuhalten; das Zink z. B. zeigt ja oft merkwürdige Verschiedenheit bei der Wasserstoffentwickelung, auf welche letztere hier alles ankommt.

Der Nachweis des Arsens vermittelst des Silbernitratpapieres geht, wie oben gezeigt, so weit, daß eine weitere Verschärfung dieses Verfahrens, praktisch gesprochen, überflüssig ist. An eine solche könnte man vielleicht denken, wenn man überlegt, daß bei der hier empfohlenen Art der Ausführung ein, wenn auch geringer, Teil des Arsenwasserstoffes entweicht. Auch ist immerhin noch nicht bewiesen, daß unter allen Umständen sämtliches Arsen in AsH<sub>3</sub> übergeführt wird.

Die durch obige Zahlen nachgewiesene Empfindlichkeit der Arsenreaktion überragt die meisten bisherigen Angaben in betreff der Grenze der Erkennbarkeit jenes Elementes. Reichardt<sup>1</sup>) nennt 0,0032 mg As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Poleck und Thümmel<sup>2</sup>) 0,006 mg, Beckurts<sup>3</sup>) 0,002 mg.

### Erkennung des Arsens nach Marsh und Berzelius.

Mit solchen Zahlen hält das alte, berühmte Verfahren von Marsh<sup>4</sup>) keinen Vergleich aus. Poleck und Thümmel z.B. finden es schwierig, mittels desselben 0,04 mg Arsen nachzuweisen, Beckurts geht bis 0,01 mg, und R.Otto,<sup>5</sup>) welcher die gelben Silberflecke sehr beanstandet, führt einen Arsenspiegel bildlich vor, um zu zeigen, daß 0,01 mg As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Grenze der Leistungsfähigkeit des Marsh anzusehen ist; auch Beckurts betrachtet 0,01 mg As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in gleicher Weise. Fleck begnügt

<sup>1)</sup> Archiv d. Pharm. 221 (1883) 593, und 217 (1880) 7, wo 0,0014 mg.

<sup>2)</sup> An dem oben, S. 1, genannten Orte.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) Jahresbericht d. Pharm. 1883 bis 1884, p. 475.

<sup>4)</sup> Edinburgh New Philosophical Journal XXI (1836) 230, 234.

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup>) Anleitung zur Ausmittelung der Gifte, 6. Auflage 1883, p. 148, 179.

sich mit 0,02 mg, 1) und Selmi, 2) ein in diesen Fragen sehr ausgezeichneter Forscher, vermochte den Marsh'schen Apparat nur so weit zu verbessern, daß er damit 0,01 mg Arsen, bisweilen auch wohl noch viermal weniger, zu erkennen vermochte.

Chittenden und Donaldson³) erwähnen einen Arsenspiegel, welcher  $^{1}/_{1000}$  mg gewogen habe; wie es möglich war, diese geringe Menge zu wägen, ist mir nicht klar. Es scheint nicht, daſs  $^{1}/_{1000}$  mg Arsen (oder As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) zur Verwendung kam und den Spiegel lieferte.

Solchen Zeugnissen gegenüber darf wohl die Angabe Franck's beanstandet werden, welcher durch das Verfahren von Marsh noch  $^{1}$ /<sub>3000</sub> mg As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nachgewiesen haben will!  $^{4}$ )

Jedenfalls läfst das letztere der Geschicklichkeit des Arbeiters einen allzu weiten Spielraum, weil der Natur der Sache nach die Versuchsbedingungen sehr bedeutend wechseln. Schon Berzelius, von welchem die wichtige Verbesserung ausging,5) den Arsenwasserstoff nicht nur anzuzünden, wie Marsh gelehrt hatte, sondern das Gas durch Glühhitze zu zerlegen, fand, daß doch nicht alles Arsen abgeschieden werden konnte.

Marsh's Verfahren mit der Verbesserung von Berzelius war der größte Fortschritt in diesen Dingen, seitdem man ein Jahrzehnt früher angefangen hatte, den Nachweis des Giftes zu unternehmen. Sehr bald wurde Marsh-Berzelius allgemein als die beste Methode anerkannt und hat sich in diesem Ansehen nunmehr während eines halben Jahrhunderts erhalten. — Es ist jetzt Zeit, daß der "Marsh'sche Apparat" dem von Gutzeit angegebenen Verfahren in der hier dargelegten Ausführung Platz mache. Die oben. Seite 9. angeführten Versuche Otto's, welche wohl als beweisend anzusehen sind, lehren, daß die letztere Methode als bedeutend schärfer zu erachten ist, obwohl Marsh, namentlich auch in der juristischen Welt, im höchsten Ansehen steht. Schon diese erste Erwägung fällt sehr schwer zu dessen Ungunsten in

<sup>1)</sup> Jahresbericht d. Chemie 1883, p. 1548.

 $<sup>^2)</sup>$  R. Accademia dei Lincei, Mem. della Classe di sc. fis. mat. e nat. III (1879) 163 bis 182, auch Gazzetta chimica italiana X (1880) 39, 431, und daraus im Jahresberichte d. Pharm. 1879, p. 109, und 1881 bis 1882, p. 835, sowie Jahresbericht d. Chemie 1879, p. 1040.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Jahresbericht d. Chemie 1880, 1167.

<sup>4)</sup> Neues Jahrbuch d. Pharm. XXV (1866) 7, und daraus in Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie XX (1881) 531.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) Jahresbericht d. Chemie XVII, für 1836, Tübingen 1839, p. 193.

die Wagschale, und die Zusammenstellung, Prüfung und Handhabung des zwar immer noch einfachen Apparates ist doch umständlich. Andere Bedenken mehr sind in trefflicher Weise von Reichardt<sup>1</sup>) erhoben worden, und seither ist sogar noch in einzelnen Glassorten Arsen getroffen worden, wodurch Arsenspiegel entstehen können, wenn die zu untersuchende Substanz arsenfrei ist; auch ein Bleigehalt des zum Glühen erhitzten Glasrohres kann zur Täuschung führen.

Wendet man zu Gunsten von Marsh ein, daß sein Apparat die als Beweisstücke vor Gericht dienlichen Arsenspiegel liefere, so läfst sich dieses ebensogut auf dem von Reichardt2) vorgezeichneten Wege erreichen, indem man den Arsenwasserstoff durch eine Auflösung von Silbernitrat in 24 Teilen angesäuerten Wassers zersetzt, ein Vorgang, welcher nicht so einfach ist, daß er sich durch eine einzige Gleichung ausdrücken ließe. Selbst die beiden oben, Seite 2, angeführten Formeln von Poleck und Thümmel erschöpfen die Sache nicht. Denn einerseits wird sich leicht Arsensäure bilden, anderseits aber wohl auch eine Reduktion der Salpetersäure eintreten. Sei dem wie ihm wolle, so geht alles Arsen in Lösung und kann nach Reichardt durch Brom mit Leichtigkeit in Arsensäure übergeführt werden. Aus dieser gewinnt man das Arsenat AsO<sub>4</sub>Mg(NH<sub>4</sub>)6OH<sub>2</sub>, glüht es und reduziert das zurückbleibende Pyroarsenat As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Mg<sub>2</sub> mit Kohle und Natriumcarbonat oder Formiat, um einen Arsenspiegel zu erhalten. Unter Umständen kann es zweckmäßiger sein, das Arsen als Sulfid zu fällen und ebenfalls mit Hilfe von Brom in Arsensäure zu verwandeln; die Einzelnheiten des Verfahrens sind von Reichardt3) genau beschrieben worden.

Diese Methoden sind freilich umständlicher als die von Marsh und Berzelius; die letztere mag also in ihrem Rechte bleiben etwa für den Fall, daß die Anwesenheit des Arsens schon anderweitig festgestellt ist und daß man wünschen müsste, in allerkürzester Frist

<sup>1)</sup> Archiv d. Pharm. 217 (1880) 2, 17.

<sup>2)</sup> Ebenda p. 7.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Archiv d. Pharm. 217, p. 22. — Bei dem Verfahren von Fresenius und Babo, in Liebig's Annalen 49 (1844) 304, kann eigentlich kaum von einer Empfindlichkeit gesprochen werden; man reduziert eben nur Verbindungen des Arsens, welche bereits in greifbarer Form vorliegen müssen. — Vergl. W. Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie XX (1881) p. 531.

Arsenspiegel zu haben. Kommt es aber darauf an, kleinste Mengen Arsen überhaupt nachzuweisen, so darf nach dem heutigen Stande der Dinge der Marsh'sche Apparat nicht mehr als ausschlaggebend betrachtet werden. Er gehört, streng genommen, heute in die Rumpelkammer, so gute Dienste er auch geleistet hat. Zink, welches z. B. nach Marsh geprüft für rein erklärt wird, zeigt nicht selten Arsengehalt, sobald man es mit Silbernitratpapier untersucht. Wer weiß, ob nicht diese Thatsache auch schon zu gerichtlichem Irrtume geführt hat! Es ist unerläßlich, die Reinheit des Zinks mit dem unvergleichlich viel schärferen Silberpapier zu prüfen.

Um mich in dieser Richtung weiter zu belehren, brachte ich 50 g Zink, das ich vermittelst der Gutzeit'schen Reaktion schwach arsenhaltig befunden hatte, mit Schwefelsäure in den "Marsh" und ließ das Gas stundenlang durch das glühende Glasrohr streichen, ohne daß eine Spur von Arsen sichtbar wurde. Auch in konzentrierter Silbernitratlösung, durch welche ich den Gasstrom von Anfang bis zu Ende streichen ließ, trat keine Färbung ein, sondern nur eine schwache Ausscheidung von glänzenden Silberflittern. Durch die verhältnismäßig große Menge von Wasserstoff war aber der Arsenwasserstoff zu weit verdünnt, um noch in angedeuteter Weise erkannt werden zu können. Nach ungefähr 4 Stunden nahm ich die noch übrigen 40 g Zink heraus, übergoß sie in einem kleinen Kolben (70 ccm Inhalt) mit der verdünnten Schwefelsäure und bedeckte die Mündung mit Silbernitratpapier. Nach einer Viertelstunde zeigte sich auf dem letzteren der gelbe Fleck.

Angesichts solcher Erfahrungen muß man in der That zu sonderbaren Betrachtungen kommen, wenn man z. B. liest, 1) daß sich "nach mehrstündiger Arbeit ein sehr geringer Arsenspiegel zeigte, als man ihn nicht mehr erwartete". (!) Auch Kaiser, 2) der sich sehr eingehend mit dem Nachweise von Arsen beschäftigt hat, erörtert ähnliche Bedenken. Gewiß ist es auch ein großer Vorzug der Silbernitratmethode, daß sie mit so wenig Material ausführbar ist.

Das eben von mir erwähnte Zink würde möglicherweise am Ende auch einen Spiegel geben, wenn man es pfundweise im "Marsh" behandeln

<sup>1)</sup> Pharm. Zeit., 6. Juni 1888, No. 45, p. 331.

<sup>2)</sup> Jahresbericht d. Chemie 1875, p. 935, auch in Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1875, p. 265, ausführlicher in Kaiser's "Beigabe zum Programm der Kantonsschule" St. Gallen 1875, p. 13 ff.

wollte. Es erscheint daher ganz und gar unzulässig, Zink gestützt auf die Probe von Marsh zu beurteilen; nur ein Metall, welches bei Anwendung einiger Gramme die Gutzeit'sche Prüfung aushält, darf als arsenfrei erklärt werden. Da gewöhnlich Schwefelsäure zur Entwickelung des Wasserstoffes benutzt wird, so möge auch beiläufig erwähnt werden, daß Selmi¹) der Meinung ist, die Schwefelsäure lasse sich durch Schwefelwasserstoff nicht völlig von Arsen befreien!

#### Andere Methoden des Nachweises von Arsen.

Die 1841 und 1858 von Reinsch<sup>2</sup>) angegebene Abscheidung des Arsens durch Kupfer in stark salzsaurer Lösung scheint mir selbst nach den neuesten Verbesserungen, welche diesem Verfahren zu Teil geworden sind, wenig empfehlenswert. Schon längst sind dagegen erhebliche Bedenken geltend gemacht worden, wie z. B. von Werther und von Stanford.<sup>3</sup>) Die Leistung des Kupfers geht lange nicht so weit, wie diejenige des Silbernitrates. Rideal<sup>4</sup>) benutzt einen Kupferdraht, der um einen Eisendraht gewunden wird, und findet, daß 0,015 mg As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eben noch (gelöst in 1 ccm) erkennbar seien.

Ich kann dieser Art der Prüfung auf Arsen keinen Vorzug zuerkennen; bringe ich blanken Kupferdraht, um einen blanken eisernen Nagel gewunden, in 5 ccm einer wässerigen Lösung von 1 mg  $\mathrm{As_2O_3}$ , so findet keine Einwirkung statt. Gibt man einige Tropfen Salzsäure dazu, so beginnt das Kupfer nach einigen Stunden unmerklich blasser zu werden. Man bleibt im Zweifel, ob hiermit nun Arsen nachgewiesen ist. Die gleiche Flüssigkeit, nach Gutzeit geprüft, gibt sofort unzweifelhaft Arsen zu erkennen.

Die von Bettendorff<sup>5</sup>) empfohlene Abscheidung des Arsens vermittelst Zinnehlorür (oder besser Stanniol) ist nur einer beschränkten Anwendung fähig, da sie eine stark salzsäurehaltige Flüssigkeit voraussetzt. Schon deshalb kann diese Methode keinen Vergleich mit der

 $<sup>^{1}\!\</sup>rangle$  R. Accademia dei Lincei, l. c. III, p. 249; Jahresbericht d. Chemie 1879, p. 1040.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Jahresbericht von Berzelius für 1841 XXII, p. 174. — Liebig's **Jahre**sbericht für 1858, p. 608.

<sup>3)</sup> Jahresbericht d. Chemie 1861, p. 851, 853.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>) Ber. d. d. chem. Ges. 1885, Referate, p. 514.

<sup>5)</sup> Jahresbericht d. Chemie 1869, p. 869. — Oster, ebenda 1872, p. 889, empfahl Stanniol.

Gutzeit'schen aushalten, so gut sie sich auch in einzelnen Fällen eignet, daher zu Gegenversuchen wohl herbeigezogen werden mag.

Es gelingt nicht immer und überall, Zink zu beschaffen, welches die Silbernitratprobe aushält, hoffentlich aber werden diese Zeilen dazu beitragen, die Fabriken zur vollkommenen Reinigung des Metalles zu veranlassen. Inzwischen wünschte ich, mich nach anderem Material zur Entwickelung von Wasserstoff umzusehen.

Cadmium ist unbrauchbar, weil es von Säuren allzu langsam angegriffen wird und auch sicherlich eben so regelmäßig arsenhaltig ist wie das Zink.

Nicht besser ist das Eisen; die feinsten Drahtstifte wie auch Ferrum pulveratum geben mit Silbernitratpapier geprüft Flecke; ob sie von Schwefel, Arsen oder Phosphor herrühren, ist hier gleichgiltig.

Von L. A. Buchner¹) ist übrigens angegeben worden, daß kein Arsenwasserstoff auftrete, wenn man Eisen,  $\mathrm{As_2O_3}$  und Salzsäure oder Schwefelsäure zusammenbringt. Ich habe mich überzeugt, daß dem nicht so ist; leitete ich das aus Eisen und warmer verdünnter Schwefelsäure bei Gegenwart von  $\mathrm{As_2O_3}$  entwickelte Gas in Silbernitratlösung, so entstand alsbald ein schwarzer Niederschlag und das Filtrat gab nach Zusatz von Ammoniak gelbes Silberarsenit.

Ausgezeichnet schien sich aber das Magnesium, namentlich das pulverförmige, zu eignen; schon 0,05 g dieses Metalls geben ohne weiteres zu einer Wasserstoffentwickelung Anlaß, wenn man das Pulver mit 10 ccm einer Lösung übergießt, welche z. B. im Liter 0,0198 g  ${\rm As_2O_3}$  enthält (Zehntausendstel-Normallösung). Erwärmt man ein wenig, so wird die Wasserstoffentwickelung deutlicher und die Flüssigkeit erscheint bald durch ausgeschiedenes Arsen bräunlich. Hierin unterscheidet sich das Magnesium vom Zink, denn dieses gibt, sogar fein gepulvert, selbst in der Wärme mit einer gesättigten Lösung von Arsenigsäure-Anhydrid keinen Arsenwasserstoff. 2) Arsenigsäurelösung dagegen, welche im Liter 1,98 g  ${\rm As_2O_3}$  enthält, führt mit 0,05 g Magnesium schon in der Kälte zu einer reichlichen Entwickelung von Wasserstoff und  ${\rm AsH_3}$ . Diese

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Aus dessen Repert. d. Pharm. 59, p. 234, in Gmelin's Anorgan. Chemie II (1853) 678.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Schon L. Gmelin, Anorgan. Chemie II (1853) 678, hatte gefunden, daß wässerige arsenige Säure mit Zink, ohne Zusatz einer anderen Säure, kein Gas entwickle.

wird in geeigneter Weise hervorgerufen, wenn man 0,05 g Magnesium mit 10 ccm Wasser übergießt und 2 Tropfen Essigsäure von 1,0644 spez. Gewicht beifügt; in der Essigsäure wird nicht leicht Arsen vorkommen. Schliefslich musste ich mich aber doch von der Unbrauchbarkeit des Magnesiums überzeugen. Es wird zu lebhaft von den Säuren angegriffen, die Wasserstoffentwickelung ist zu stürmisch, wie es ja durch das kleine Atomgewicht des Magnesiums mit bedingt ist. Man kann daher unter gewöhnlichen Umständen selbst die kleinsten Mengen der hier in Betracht kommenden Säuren nicht vermittelst Magnesium nach der Gutzeit'schen Methode auf Arsen prüfen; dieses würde nur gut gehen bei Substanzen von gar nicht oder nicht entschieden saurem Charakter, also bei vielen Salzen. Aber bei sorgfältiger Ausführung einiger Gegenversuche ergab sich, daß im Magnesium immer geringe Mengen von Arsen oder Schwefel vorhanden sind, welche man freilich übersehen kann, wenn man die oben, Seite 3 und 4, angedeuteten Vorsichtsmaßregeln außer Acht läßt. Meines Wissens gibt es kein absolut von Arsen oder von Schwefel freies Magnesium im Handel; schon aus diesem Grunde ist der Vorschlag zu beanstanden, das Zink im Marsh'schen Apparate durch Magnesium zu ersetzen. Draper1) sowie Roussin,2) welche dieses in sehr interessanten Aufsätzen empfahlen, beschränkten sich, damals mit Recht, darauf, ihr Magnesium nach Marsh zu prüfen. Über die Unzulänglichkeit dieses Apparates kann heute kein Zweifel mehr bestehen; es ist unzulässig, z. B. eine gerichtliche Verhandlung auf Reagentien zu stützen, welche nicht die nach den obigen Erörterungen ausgeführte Silbernitratprobe zweifellos bestanden haben.

#### Arsenwasserstoff aus alkalischer Lösung.

Es kann bisweilen wünschbar sein, die Entwickelung des Arsenwasserstoffes in alkalischer Flüssigkeit vor sich gehen lassen zu können. Von vornherein scheint es ja gleichgiltig, ob man das Gas aus einer solchen oder aus einer sauren Lösung darstellt. Zur Entwickelung von Wasserstoff im ersteren Falle eignet sich besonders das Natriumamalgam. Nicht leicht wird Arsen im Quecksilber oder im Natrium

<sup>1)</sup> Jahresbericht d. Chemie 1872, p. 901; auch Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie XI (1872) 435.

<sup>2)</sup> Journ. de Pharm. III (1866) 413; Übersetzung im Archiv d. Pharm. 184 (1868) 83.

vorhanden sein, und das Amalgam ist leicht darzustellen, indem man 50 Teile Quecksilber unter Paraffin auf 95° erwärmt und allmählich unter Umrühren 1 Teil Natrium in kleinen Stückchen einträgt. 1 bis 2 g dieses Amalgams veranlassen in Wasser eine ruhige, gleichmäßige, lange andauernde Ausgabe von Wasserstoff, welche zu dem gewünschten Zwecke geeignet ist. Dennoch muß von der Verwendung des Amalgams, wenigstens zu feineren Versuchen, abgesehen werden, obschon es an Empfehlungen des letzteren nicht gefehlt hat.1)

Reichardt tadelt die Entwickelung des Arsenwasserstoffgases aus alkalischer Flüssigkeit und findet, dass der Wasserstoff in einer alkalischen Auflösung von Arsensäure (d. h. also Arsensäuresalz) kein AsHa zu bilden vermöge oder doch dann erst, wenn die Säure zu As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduziert worden sei, was nur langsam erfolge.2) Die Richtigkeit des letzteren Satzes kann ich nicht bestätigen, da ich keine Schwierigkeit gefunden habe, z. B. mit sehr geringen Mengen Natriumarsenat, die ich in wenig Wasser löste und mit Natriumamalgam zusammenstellte, den gelben Silberfleck hervorzurufen; auch Sublimatpapier zeigt alsbald den gelbbraunen Fleck. 2 ccm der oben. Seite 8, unter \beta erwähnten Arsenatlösung, in der eben angegebenen Weise behandelt, lieferten ebenfalls sofort den gelben Fleck AsAg<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>AgAs)<sub>3</sub>. Es ist ja auch wohl kaum zu erwarten, dass As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> weniger leicht durch H angegriffen werde als As<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Höchstens macht sich eine Verzögerung der Reaktion geltend, wenn man sie in alkalischer Lösung vor sich gehen läßt. Dieses aber gilt auch von der arsenigen Säure selbst. Gibt man zu einigen Grammen Amalgam 2 ccm Wasser und z. B. 1 ccm Zehntausendstel-Normallösung, entsprechend 0,0198 Milligrammen As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, so entsteht im Laufe einer halben Stunde kaum ein blaßgelblicher Anflug auf dem Silbernitratpapier, wird aber das Amalgam durch Zink und verdünnte Säure ersetzt, so entsteht binnen 10 Minuten, wenn nicht früher, eine sehr starke Gelbfärbung.

Mit Natriumamalgam ist  $^1\!/_{100}$  mg  $\rm As_2O_3$  eben noch zu erkennen, aber nicht  $^1\!/_{500}$  mg.

<sup>1)</sup> Z. B. von Seiten E. W. Davy's Chemical News (London 1876) 58, und daraus im Jahresberichte d. Chemie 1876, p. 987, auch Archiv d. Pharm. 210 (1877) 74. — Ferner Gaillard, Amer. Journ. of Pharm. 49 (1877) 126.

<sup>2)</sup> Archiv d. Pharm. 217, p. 4, und 221, p. 593.

Man darf also wohl mit Reichardt sagen, daß die Entwickelung des AsH, für den vorliegenden Zweck besser mit Hilfe von Säuren vorgenommen wird, als mit Alkalien. Ob dieses in der That in einer wesentlich langsameren Arbeitsleistung der letzteren seinen Grund hat, welcher schliefslich auf thermochemischen Verhältnissen beruht, wäre noch zu untersuchen; als ich Natrium statt des Amalgams zur Verwendung zog, erhielt ich unter den eben erwähnten Umständen doch kein anderes Ergebnis. So weit meine bisherige Erfahrung reicht, darf ich als Regel empfehlen, die Prüfung auf Arsen mit Silbernitratpapier in saurer Flüssigkeit vorzunehmen; es wird ja immer möglich sein, diese Bedingung festzuhalten. Freilich genügt die Leistung des Amalgams allerdings überall da, wo es sich nicht um geringste Mengen Arsen handelt; mit 1 ccm Fünftausendstel-Normallösung (0,0396 mg As<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) und wenigen Grammen Amalgam erhält man sofort den schönsten gelben Fleck. Bleibt aber ein solcher aus, so ist es unter Umständen doch sehr wichtig, sich so einzurichten, daß man noch Gegenversuche mit Zink und Säure ausführt.

Auch das Aluminium ist schon 1880 von Reichardt in Betracht gezogen worden. Ich finde, dass Natronlauge, welche nur wenig über 1 Proz. NaOH enthält (spez. Gewicht nicht höher als 1,030), mit gepulvertem Aluminium reichlich Wasserstoff entwickelt; ebenso mit Salzsäure von 7 Proz. (spez. Gewicht 1,034), so dass hier der Vorteil geboten wäre, Prüfungen auf Arsen, jeweilen nach Bedürfnis, sowohl in sauren als in alkalischen Flüssigkeiten anstellen zu können. Doch geht die Gasentwickelung sehr bald mit allzugroßer Schnelligkeit vor sich, was ein starkes, unzweckmäßiges Aufspritzen zur Folge hat, und in zu kurzer Zeit hört alsdann die Einwirkung auf. Leider aber ist das Aluminium, wie es scheint, noch nicht rein im Handel zu treffen; die mir vorliegenden Proben geben mit Natronlauge, welche ich aus arsenfreiem Natrium eigens hergestellt habe, auf Silbernitrat den gelben Fleck, enthalten also nicht ganz unbedeutende Spuren von Arsen, und durch den aus Salzsäure mit Hilfe des Aluminiums entwickelten Wasserstoff wird das Silber geschwärzt, was wohl auf Rechnung von Schwefel zu setzen ist. Nachträglich erhielt ich von der Aluminiumfabrik Hemelingen bei Bremen Aluminium, welches mit Natronlauge Wasserstoff ausgab, der nicht auf Silbernitrat wirkte; aber der mit Salzsäure entwickelte Wasserstoff gab auf Silbernitratpapier auch noch den schwarzen Fleck. Da das gleiche Gas jedoch in Bleizuckerlösung keine

Veränderung hervorrief, so dürfte es möglicherweise phosphorhaltig gewesen sein.

Das Eisen in Gesellschaft von Zink zur Entwickelung von Wasserstoff herbeizuziehen, geht nicht an, weil es wohl kaum jemals so rein beschafft werden kann, daß es nicht auf Silbernitratpapier und Sublimatpapier wirkt.

### Empfindlichkeit der Reaktion mit NO3Ag und HgCl2.

Die erstaunliche Schärfe besonders der Gutzeit'schen Reaktion wird ferner durch folgende Beobachtungen beleuchtet: 5 ccm der Fünftausendstel-Normallösung (0,198 mg  $\mathrm{As_2O_3}$ ) werden durch Schwefelwasserstoffwasser eben noch gelb gefärbt und auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure auch getrübt, aber in 5 ccm der Zehntausendstel-Lösung (0,099 mg  $\mathrm{As_2O_3}$ ) vermochte  $\mathrm{SH_2}$  keine Färbung mehr hervorzurufen und die durch nachträglichen Zusatz von Salzsäure bewirkte Trübung bestand lediglich aus Schwefel. Von der eben genannten Zehntausendstel-Normallösung brachte ich 50 ccm (also 0,99 mg  $\mathrm{As_2O_3}$ ) in einen Stehcylinder, worin die Flüssigkeit eine Säule von 15 ccm Höhe und 2 ccm Durchmesser bildete. Durch Sättigung mit Schwefelwasserstoffgas wurde keine Gelbfärbung hervorgerufen; erst als der Versuch unter Zugabe von 20 Tropfen Salzsäure (1,036 spez. Gewicht) wiederholt wurde, schied sich eine greifbare Menge Schwefelarsen ab.

Die eben erwähnten Proben der Zehntausendstel-Lösung befreite ich durch gelinde Wärme von Schwefelwasserstoff und brachte sie wieder auf das ursprüngliche Volum. Wenige Kubikcentimeter der Lösungen reichten, wie nicht anders zu erwarten, hin, um auf Silbernitratpapier den gelben Fleck zu geben. Mit Silbernitratpapier kann man also wohl noch kleinere Mengen Arsen erkennen, als vermittelst Schwefelwasserstoff. Wie oben gezeigt, läfst sich  $^{1}/_{1000}$  mg  $\mathrm{As_{2}O_{3}}$  in 5 ccm Flüssigkeit in der erstgenannten Art nachweisen, also 1 in 5 000 000, oder 1 Teil elementaren Arsens in 7 000 000.1)

Folgende Thatsachen mögen ferner zur Würdigung dieser Beobachtungen beitragen:

Dem Lackmusfarbstoffe gegenüber hört die Wirkung der arsenigen Säure sehr bald auf. Ein schwach blaues Lackmuspapier, auf

<sup>1)</sup> Cooper, in Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1888, p. 83, gibt für letztere Zahl 7 520 000 bei Anwendung von Schwefelwasserstoff.

welches man einen Tropfen Zwanzigstel-Normallösung  $(9.9~\mathrm{mg~As_2O_3}$  in 1 ccm) setzt, ruft eben noch eine kaum merkliche Rötung hervor, wenn der Tropfen eintrocknet. Wenn man 1 ccm Wasser mit Lackmusfarbstoff, der nach Wartha's Vorsehrift¹) dargestellt ist, sehr schwach blau färbt, so tritt eine unverkennbare Rötung ein, sobald man 4 bis 5 Tropfen jener Zwanzigstel-Lösung zusetzt. Das durchschnittliche Gewicht eines Tropfens dieser Auflösung wurde zu 83,3 mg bestimmt; 5 Tropfen also = 416 mg, worin 4,118 mg  $\mathrm{As_2O_3}$ . So viel gehört also schon dazu, um unter diesen Bedingungen eine deutliche Reaktion auf Lackmus zu äußern. Auf dem höchst empfindlichen, schwach und nur einseitig blau gefärbten Lackmuspapier, wie es z. B. von Eugen Dieterich in Helfenberg dargestellt wird, bewirkt Hundertstel-Normallösung  $(1,98~\mathrm{mg~As_2O_3}$  in 1 ccm) nur noch eine zweifelhafte Rötung, welche allerdings ein wenig deutlicher hervortritt, wenn einige Tropfen der Arsenigsäurelösung auf dem Reagenspapiere eintrocknen.

Unsere Geschmacksempfindung geht kaum weiter. Ein Tropfen jener Zwanzigstel-Normallösung, welcher 83,3 mg wiegt, also 0,8245 mg  $As_2O_3$  enthält, ruft auf der Zunge eben noch eine widerliche Empfindung hervor; koste ich einen Tropfen Zehntel-Normallösung. = 1,649 mg  $As_2O_3$ , so nehme ich sehr bestimmt den ekelhaften Geschmack wahr, welcher so manchen metallischen Giften eigen ist. Einer 1 proz. Lösung von  $As_2O_3$  kann man also noch den Geschmack zuschreiben; Brechweinstein geht ungefähr zehnmal weiter, eine Sublimatlösung mit  $^{1}/_{40000}$  schmeckt auch noch deutlich "styptisch", aber 1 Teil Strychnin in 600 000 Teilen Wasser entfaltet auf der Zunge noch seine Bitterkeit unverkennbar.

Nicht sehr auffallend ist die Flammenfärbung,²) welche das Arsen bewirkt. Führt man einen Tropfen wässeriger Lösung, welche 1,64 mg  $As_2O_3$  enthält, in die äußeren Regionen einer dunklen Gasflamme ein, so kann man eben noch den grau-violetten Schein wahrnehmen, welcher durch ein blaues Glas betrachtet rein weiß wird. Geringere Mengen  $As_2O_3$  sind in dieser Art nicht zu erkennen.

#### Schwierigkeiten des Arsennachweises mittels NO3Ag.

Nach den in vorstehenden Zeilen auseinandergesetzten Wahrnehmungen gehört die Gelbfärbung des Silbernitratpapieres zu den schärfsten

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1876, p. 217.

<sup>2)</sup> Siehe meine Pharmaceutische Chemie I (1888) 174.

Reaktionen, welche zu praktischen Zwecken dienlich erscheinen, doch hat diese vortreffliche Methode immerhin einige Unbequemlichkeiten.

In Berührung mit organischen Stoffen wird das Silbernitrat reduziert: selbst bei Abschluß von Licht tritt dieses ein, wenn gleichzeitig Wasserstoff mitwirkt, obwohl allerdings die Reduktion des Silbersalzes sehr verzögert wird, wenn man der gesättigten Auflösung (oben Seite 5) einige Tropfen verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure zugibt. 1)

Man findet aber doch, dass ein Tropfen angesäuerter, gesättigter Silbernitratlösung, auf welchen Wasserstoffgas im Dunkeln während einiger Stunden einwirkt, eine bräunliche bis schwärzliche Färbung des Papiers veranlasst, auf welchem der Tropsen sich ausgebreitet hatte. Auch ist das möglicherweise entstehende Silbernitrit keineswegs farblos. sondern gelblich bis grünlich. Das mit Silbernitrat getränkte Papier erleidet also sichtbare Veränderungen, auch wenn kein Arsenwasserstoffgas (SH<sub>2</sub>, PH<sub>3</sub> oder SbH<sub>3</sub>) darauf einwirkt; diese Veränderungen können zu keinen Verwechselungen Anlass geben, wenn erhebliche Mengen von Arsen im Spiele sind; wo es sich aber um kleinste Mengen handelt, sind bisweilen Zweifel nicht ausgeschlossen. In solchen Fällen nämlich tritt die Gelbfärbung, welche in der That durch AsH3 hervorgerufen wird, langsam ein, so langsam, daß es am Ende fraglich bleiben kann, ob ein schwarzer Kreis oder ein bräunlicher Fleck auf dem Reagenspapier von Arsen herrührt oder nicht, da ja die gelbe Verbindung (siehe oben S. 1) durch Wasser, welches ihr zugeführt wird, sofort in schwarz oder, bei äußerst wenig Arsen, in braun übergeht. Sogar dann sehwärzt sich die Verbindung AsAga(NO3Ag)3, wenn man ein damit gefärbtes Stück Papier sogleich in den Exsiccator bringt und im Dunkeln nur wenige Tage stehen läfst.

Wenn auch nicht allzuviel Gewicht auf diesen Übelstand zu legen ist, da er sich erst bei sehr großen Verdünnungen geltend macht, so folgt doch daraus, daß die Methode gerade dann einigermaßen an Sicherheit einbüßt, wenn man einen langsamen Strom Wasserstoff anwendet, um recht genau beobachten zu können und jeden Verlust an AsH<sub>8</sub> zu vermeiden.

<sup>1)</sup> Vergl. besonders Brunner's Versuche über die Einwirkung von Wasserstoff auf NO<sub>3</sub>Ag (und HgCl<sub>2</sub>), Jahresbericht d. Chemie 1864, p. 124; auch Gmelin-Kraut, Anorgan. Chemie III (1875), p. 910.

Zu bedenklichster Täuschung führt ferner der Schwefelgehalt des Zinks, welcher so sehr gewöhnlich vorkommt und zum Auftreten von SH<sub>2</sub> Veranlassung gibt. Wenn sich dieses in nur sehr geringer Menge entwickelt, so wird dadurch auf dem Silberpapier ein genau gleicher Fleck hervorgerufen, wie durch AsH<sub>3</sub>! Daher mein dringender Wunsch, daß die Fabriken Zink liefern möchten, welches durchaus nicht auf Silbernitratpapier wirkt. Vor Irrtum kann man sich nur schützen, wenn man ein solches Zink hat — was heute noch eine Seltenheit ist — und ferner, indem man den Gasstrom in eine Auflösung von Silbernitrat (17 im Liter) führt. Ist in der That Arsen vorhanden, so wird gelbes Silberarsenit ausfallen, wenn man die Flüssigkeit auf das genaueste neutralisiert.

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf  $NO_3Ag$  ist ebenfalls von Poleck und Thümmel in der oben  $(S.\ 1)$  angeführten Abhandlung gründlich untersucht worden.

#### Reaktion des Arsenwasserstoffes auf HgCl2.

Leider ist einstweilen noch nicht festgestellt, wie AsH3 und HgCl9 auf einander wirken, aber die eben vorgetragenen Erwägungen haben mich dazu geführt, Quecksilberchlorid (Sublimat. HgCl2) statt des Silbernitrats herbeizuziehen, ein Gedanke, welcher, wie ich nachträglich finde, keineswegs neu ist. Heinrich Rose 1) hat schon längst ermittelt, daß Arsenwasserstoff in wässeriger Sublimatlösung einen braungelben Niederschlag erzeugt, in welchem Rose 3 Atome Hg, 3 Atome Cl und 1 Atom As fand. Da die Verbindung mit warmer Salpetersäure, sowie auch beim Erhitzen im Glasrohr Calomel gibt, so muß sie durch wenigstens teilweise Reduktion des HgCl., zu Stande gekommen sein. Dieses ist auffallend, weil Quecksilberchlorid, wie übrigens auch schon Brunner gezeigt hat, durch Wasserstoff allein weder in wässeriger noch in weingeistiger Lösung zersetzt wird. Durch Licht und manche organische Stoffe aber wird dieses doch herbeigeführt. Filtrierpapier z. B., welches man mit Sublimatlösung (1 HgCl<sub>2</sub> und 19 Wasser) tränkt, trocknet und dem grellsten Sonnenscheine aussetzt, wird bräunlich, wenn man es nach wenigen Tagen mit Ammoniak befeuchtet. Es scheint nicht, daß die höchst geringe Menge Calomel, welche sich auf diese Art bildet,

<sup>1)</sup> Poggendorff's Annalen 51 (1840), p. 423.

durch gleichzeitige Einwirkung von Wasserstoff vermehrt wird. — Im Schatten beobachtet man eine solche Bildung von Calomel auch nach Verfluß einiger Tage nicht. Man ist also zu der Behauptung berechtigt, daß ein mit Sublimatlösung getränktes Papier in zerstreutem Tageslichte, z. B. während eines Tages, durch Wasserstoff nicht verändert wird; wenn aber auch eine Veränderung des Sublimatsleckes eintritt, so ist sie doch unter den Umständen, welche hier in Frage kommen, ohne allen Einfluß, weil sie immer nur sehr unbedeutend sein könnte und weil eine Spur Calomel, die möglicherweise entsteht, nicht wahrnehmbar ist, also in keiner Weise stört, während das mit Silbernitrat getränkte Papier unter gleichen Bedingungen gefärbt wird, auch wenn kein Arsen vorhanden ist.

Diese Betrachtungen veranlafsten mich, Sublimat statt des Silbernitrats anzuwenden. Dem Arsenwasserstoffe dargeboten, färbt sich ein mit HgCl<sub>2</sub> betropfter Streifen Filtrierpapier anfangs schön gelb, bei längerer Einwirkung braun; der gelbe Fleck ist niemals so lebhaft und stark gelb, wie der oben (S. 1) erwähnte Fleck AsAg<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>Ag)<sub>3</sub>, erleidet aber weder durch das Licht noch durch Wasser eine weitere Veränderung, wenn davon abgesehen wird, daß er am Ende allerdings auch verschwinden kann, wenn er tagelang dem grellsten Sonnenschein ausgesetzt bleibt. Aber der gelbe sowie auch der braune Fleck hält sich während der Dauer der fraglichen Versuche vollkommen unverändert. Man braucht also, so scheint es, nicht zu befürchten, dass unter den gegebenen Bedingungen eine gelbe oder braune Färbung durch eine andere Ursache als die Einwirkung des AsH3 herbeigeführt werden könne, daher bietet das Sublimatpapier den großen Vorteil, die Prüfung auf Arsen beliebig lange andauern zu lassen, also z. B. eine größere Zahl von Versuchen gleichzeitig in Gang zu setzen und z. B. im besten Tageslichte stundenlang zu beobachten.

Der Erfolg entsprach meinen Erwartungen, aber doch nur bis zu einem gewissen Grade. Bei geringen Mengen Arsen erhält man mit Sicherheit gelbe Flecke, sofern mindestens 0,00198 mg As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorhanden ist, wenn also z. B. 1 ccm der oben (S. 7) genannten "Hundertstel-Normallösung" mit Zink und 5 ccm Säure von der (S. 4) angegebenen Verdünnung zur Verwendung kommen. Aber erheblich weiter reicht die Sublimatprobe allerdings nicht, wenigstens nicht unmittelbar. Bei noch geringeren Mengen Arsen kann man vielleicht bei gutem Tageslicht auf der inneren Seite des mit Sublimatlösung bestrichenen Papiers

einen gelben Hauch wahrnehmen oder einen bräunlichen Schatten auftreten sehen, wenn man die Stelle mit Ammoniak befeuchtet, wodurch Calomel sichtbar gemacht wird, welcher, wie S. 22 erwähnt, durch Arsenwasserstoff aus dem Sublimat entsteht. Mittels Sublimatpapier läßt sich also  $^{1}/_{500}$  mg  $\mathrm{As_2O_3}$  erkennen; weiter geht die Empfindlichkeit dieser Methode kaum. Immerhin darf man sagen, daß sie dem Verfahren von Marsh sehr überlegen ist, wenn auch die Silbernitratprobe sich noch schärfer erweist. Soviel dürfte aber feststehen, daß die höchst einfache Sublimatprobe auch den Vorzug vor Marsh verdient.

Die Konzentration der Sublimatlösung ist ohne großen Einfluß; wenigstens nahm das Papier ungefähr gleiche Färbung an, ob es mit einer gesättigten Sublimatlösung oder einer solchen getränkt war, welche  $1_{50}$  HgCl<sub>2</sub> enthielt. Weingeistige Lösung bietet keinen Vorteil dar, ebensowenig stellte sich ein solcher ein, als ich das Papier, mit befeuchtetem Sublimatpulver bestreut, dem Arsenwasserstoffe aussetzte. Auch die Anwendung von Quecksilbersulfat, weißem Präcipitat, Calomel oder der Verbindung HgCl<sub>2</sub>KCl brachte keine Verbesserung und, wie zu erwarten stand, ist das Quecksilbercyanid gar nicht brauchbar.

Die Benutzung des Sublimates zu dem vorliegenden Zwecke ist bereits in ziemlich ähnlicher Weise von Mayen con und Bergeret 1) in Vorschlag gebracht worden, indem sie annahmen, dass die Reaktion einfach folgendermaßen verlaufe:  $6 \text{ HgCl}_2 + 2 \text{ AsH}_3 = 6 \text{ HCl} + 6 \text{ HgCl} + 2 \text{ As}$ . Diese Gleichung erklärt nicht das Auftreten der gelben Flecke, welche doch unmöglich von elementarem Arsen herrühren können. Auch die braunen Flecke, in welche die erstgenannten bei längerem Zuströmen von AsH3 übergehen, sind schwerlich Arsen; dieses Element sieht selbst in fein zerteiltem Zustande dunkler aus. In betreff der Empfindlichkeit des Sublimatpapieres ermittelten die genannten Pariser Forscher nur, daß dadurch 1/120,600 Kaliumarsenat nachgewiesen werden könne. Wenn sie das Salz AsO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>K in Händen hatten, so wäre für <sup>1</sup>/<sub>120 000</sub> des letzteren zu setzen 1/66000 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ich habe aber gezeigt, daß sich 1/500 mg As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 6 ccm Flüssigkeit mittels Sublimat gut erkennen lässt, nämlich 0,00198 mg in 6000 mg Flüssigkeit (das spez. Gewicht dieser letzteren war allerdings höher als 1); man sieht also, daß die Schärfe der Sublimatprobe sehr viel weiter geht, als der erwähnte Versuch von Mayençon und Bergeret mit Arsenat zeigt.

<sup>1)</sup> Comptes rendus 79 (1874) p. 118.

Bei dieser Gelegenheit stellten die letzteren auch fest, daß das Sublimatpapier durch Antimonwasserstoff graubraun gesleckt wird, sie erhielten zwar solche Flecke nicht, oder doch nur zweiselhaft, mit Brechweinstein, gar nicht mit Kermes, welcher im Gegenteil nur die gelben, von Arsen herrührenden Flecke gab. Die Einwirkung des SbH<sub>3</sub> auf Sublimatlösung ist übrigens sehon längst von Simon¹) wie auch von H. Rose²) beachtet, aber nicht aufgeklärt worden.

Es versteht sich, daß auch Phosphorwasserstoff auf HgCl, wirkt: ich habe Aschan zu bezüglichen Versuchen 3) veranlasst, welche noch weiter zu verfolgen wären. Endlich muß man sich erinnern, daß auch Schwefelwasserstoff in allbekannter Weise 4) aus Quecksilberchloridlösungen zunächst reine, dann mehr und mehr gefärbte Verbindungen abscheidet. Mit Bezug auf diese drei Wasserstoffverbindungen verhält sich das Quecksilberchlorid ähnlich wie Silbernitrat, daher kann man doch nicht sagen, dass bei Anwendung von Papier, das mit HgClo getränkt ist. Färbungen ausgeschlossen seien: in beiden Fällen müssen Antimon, Phosphor, Schwefel außer Frage stehen, wenn mit Sicherheit auf Arsen geschlossen werden soll. Da aber die Sublimatprobe denn doch von Licht und Wasser so gut wie unbeeinflußt ist, so verdient sie den Vorzug vor der Silbernitratprobe oder doch mindestens gleichzeitige Berücksichtigung. Dass es auch ohnehin angenehmer ist, mit einer Lösung von HgCl, als mit NO3Ag zu arbeiten, bedarf kaum der Erwähnung.

### Prüfung offizineller Präparate.

Was nun die in der Praxis vorzunehmenden Prüfungen betrifft, so möge folgendes erwähnt werden, wobei allerdings noch vorwiegend von Silbernitrat die Rede ist, da ich erst nach Beendigung der meisten Versuche Sublimat herbeizog.

Die Silbernitratreaktion ist von der Pharmakopöe zur Prüfung des Wismutnitrates vorgeschrieben. Das letztere wird mit Natronlauge ausgekocht, nachdem man sich überzeugt hat, daß das Präparat kein

<sup>1)</sup> Poggendorff's Annalen 42, p. 369.

<sup>2)</sup> Chimie analytique I (Paris 1839), p. 425, 1010.

<sup>3)</sup> Chem.-Zeit. 1886, p. 82, und daraus in den Ber. d. d. chem. Ges. 1886, Referate, p. 160.

<sup>&</sup>lt;sup>4)</sup> Deren genaue Kenntnis eben erst von Poleck, Ber. d. d. chem. Ges. 1888, p. 2412, angebahnt wird.

Ammoniumsalz enthält. In dem alkalischen Filtrate wird durch Zugabe von Eisendraht und Zinkpulver Wasserstoff entwickelt und auf Silbernitratpapier geführt; enthält das Gas Arsenwasserstoff, so tritt Gelbfärbung auf.

Bei dieser Prüfung soll das Ammoniak ausgeschlossen werden, weil es auf das Silbernitrat wirkt. Dieses ist aber doch nur in beschränktem Maße der Fall; legt man einen mit gesättigter Silbernitratlösung benetzten Papierstreifen auf die Mündung einer mit Ammoniak (0,960 spez. Gewicht) fast gefüllten Flasche, so nimmt das Papier langsam eine schwach rötlichbräunliche Farbe an, welche auch dann noch sehr schwach bleibt und nicht störend wirkt, wenn man z. B. die Wasserstoffentwickelung vermittelst Natriumamalgam vornimmt und Salpeter in die Flüssigkeit gibt. Wie wenig begründet die Furcht vor der Einwirkung des Ammoniaks auf das Silbernitratpapier ist, hat auch schon Reichardt<sup>1</sup>) gezeigt.

Indem die Pharmakopöe das zu prüfende Wismutsalz mit Ätzlauge erwärmt, bringt sie allerdings auch die Salpetersäure in das Filtrat, wogegen nichts einzuwenden wäre, obwohl gerade dieser Punkt getadelt worden ist. Aber das Verfahren ist doch verwerflich, einmal aus dem Grunde, weil die Prüfung auf Arsen überhaupt in alkalischer Lösung viel weniger empfindlich ist (siehe oben Seite 17). Mit Recht empfiehlt daher Reichardt,2) die alkalische Flüssigkeit anzusäuern und dann mit Zink zu prüfen. Ein zweiter Einwand gegen das Verfahren der Pharmakopöe ist ferner die Herbeiziehung von Eisendraht. Fast alles Eisen enthält Spuren von Schwefel, wenn nicht gar von Arsen; die dünnsten Drahtstifte, in welchen man reinstes Metall anzunehmen pflegt, geben doch auf Silbernitratpapier einen gelben Fleck. Dass Eisen und Zink arsenfrei erscheinen, wenn man sie in alkalischer Lösung prüft, hat seinen Grund vielleicht in den meisten Fällen nur darin, dass die Reaktion unter diesen Umständen wenig empfindlich ist; handelt es sich um Schwefel, so würde allerdings nur Wasserstoffentwickelung aus alkalischer Lösung zulässig sein.

Um die Salpetersäure des Wismutnitrates unschädlich zu machen, hat Schlickum empfohlen, das Salz zu glühen und dann so zu behandeln, wie die Pharmakopöe angibt; die Salpetersäure wird zerstört. das Arsen bleibt in Form von Arsenat oder Arsenit. Ich finde jedoch

<sup>1)</sup> Archiv d. Pharm. 221 (1883) 592.

<sup>2)</sup> Ebenda p. 597.

alle die Vorbereitungen überflüssig. Wenn man das Wismutnitrat in Salzsäure oder Schwefelsäure (spez. Gewicht wie oben, Seite 4, erwähnt) auflöst und Zink zugibt, so entwickelt sich mit dem Wasserstoff auch AsH<sub>3</sub> und kann mittels des Silbernitratpapiers erkannt werden. Man darf es nur nicht an Säure fehlen lassen, indem die Gasentwickelung durch die Ausfällung des Wismuts anfangs verlangsamt wird. Das Ammoniak bleibt gebunden und kann also die gefürchteten Wirkungen nicht äußern.

In jedem Falle müssen aber die zum Versuche erforderlichen Gewichtsmengen angegeben werden. Man nehme z.B. 0,5 g Wismutnitrat, 10 g Salzsäure (1,036 spez. Gewicht) und 5 g Zink; wird durch das entweichende Gas das Silbernitratpapier gelb gefürbt, nicht aber Sublimatpapier, so ist die Arsenmenge sehr gering — oder die Färbung rührt von Schwefel her, der mit dem Zink ins Spiel gebracht worden war.

Das Antimon verhält sich dem Arsen gegenüber ebenso ähnlich wie der Phosphor, kann aber nicht so einfach unschädlich gemacht werden (siehe oben Seite 2) wie dieser letztere. Entstehen auf dem Silbernitratpapiere gelbe Flecke, so ist es in der Mehrzahl der hier in Betracht kommenden Fälle gleichgiltig, ob sie durch Antimon oder durch Arsen bedingt sind; diese beiden Elemente sind gleich sehr zu beanstanden. Handelt es sich aber um Antimonpräparate, also z. B. um Brechweinstein, so kann das Arsen nicht vermittelst Silber erkannt werden. wenn auch zuzugeben ist, daß der von Antimon herrührende gelbe Fleck anders aussieht als die Verbindung AsAg<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>Ag)<sub>2</sub>. Antimonwasserstoff wirkt aber so wenig auf Sublimatpapier, dass dieses nicht gefärbt wird, wenn man z. B. 1 ccm einer einprozentigen Brechweinsteinlösung mit Zink und Säure zusammenbringt. Der gelbliche Fleck trat hingegen alsbald auf, sowie noch 1 cem Fünftausendstel-Normallösung der arsenigen Säure (0,0396 mg As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) beigefügt wurde. Die von der Pharmakopöe vorgeschriebene Prüfung vermittelst Schwefelwasserstoff ist gut, aber angenehmer ist es doch wohl, das letztere Reagens durch das geruchlose Quecksilberchlorid zu ersetzen. Der Arsengehalt oder Schwefelgehalt des Magnesiums, welches mir vorliegt, ist so gering, dafs er durch Sublimatpapier nicht erkannt werden kann; wenn also dieses letztere durch Wasserstoff gefärbt wird, welchen man aus Magnesium und verdünnter Säure bei Gegenwart von Brechweinstein entwickelt, so muß das durch den gelben Fleck angezeigte Arsen aus dem Brechweinstein stammen.

Man nimmt wohl an, dafs  $\mathrm{SbH}_3$  in alkalischer Brechweinsteinlösung nicht entstehe, was mir nicht richtig scheint. Brechweinstein in 100 Teile Wasser mit Natriumamalgam zusammengestellt, gibt wenigstens ein Gas, durch welches auf Silbernitratpapier ein schwarzer Fleck hervorgerufen wird.

#### Tapeten und Gewebe.

Die Prüfung gefärbter Gewebe oder Papier auf Arsen ist sehr oft erörtert worden; eine Zusammenstellung der in Vorschlag gebrachten Methoden hat Beckurts in der Realencyklopädie der gesamten Pharmacie I (1886) 599, gegeben. Auch hier leistet das Silbernitratpapier die besten Dienste. Die Farbe der betreffenden Gegenstände rührt wohl immer, sofern sie arsenhaltig sind, von Kupferverbindungen her, welche sich mit Ammoniak ausziehen lassen. Man digeriert die gehörig zerkleinerten Gewebe oder Papiere mit Ammoniak von 0,960 spez. Gewicht, filtriert und konzentriert die Flüssigkeit. Will man sehr genau arbeiten, so dampft man sie zur Trockne ab und nimmt mit wenig Wasser wieder auf. Wiederholt man dieses Verfahren mehrmals, so erhält man bald eine kupferfreie Auflösung, welche nun arsenigsaures oder arsensaures Ammonium oder auch freie arsenige Säure enthalten kann, also jedenfalls eine Flüssigkeit, welche sich ohne weiteres mit Silbernitratpapier prüfen läßt.

Um dieses zu zeigen, löste ich 1 g Schweinfurter Grün vermittelst weniger Kubikcentimeter Ammoniak zu 1 Liter auf. Von dieser Flüssigkeit wurde 1 ccm mit Wasser wieder zu 1 Liter verdünnt, so daß nunmehr 1 Teil des Schweinfurter Grüns in 1 000 000 Teile gelöst war; 1 ccm der verdünnten Flüssigkeit enthält demnach 0,001 ( $^{1}$ / $_{1000}$  mg). Brachte ich 1 ccm der letzteren mit Zink und Salzsäure zusammen, so entstand sehr bald der gelbe Fleck, namentlich auf der inneren Seite des mit dem Silbersalze getränkten Papieres. Das Schweinfurter Grün enthält ungefähr 58 Proz. As $_{2}O_{3}$ ; in dem 1 ccm der genannten Lösung mochten also 0,00058 mg ( $^{58}$ / $_{1000}$ ) As $_{2}O_{3}$  vorhanden gewesen sein. Es versteht sich, daß in dieser farblosen Flüssigkeit das Kupfer weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Kaliumferrocyanid zur Anschauung gebracht werden kann.

Verdünnt man die Auflösung des Schweinfurter Grüns, welche in 1 ccm 1 mg, also 0,58 mg  ${\rm As_2O_3}$  enthält, mit dem neunfachen Volum Wasser, so genügt  $^1/_3$  ccm, um mit Zink und Salzsäure so viel Arsen-

wasserstoff zu geben, daß auch Sublimatpapier gelb bis braun gefärbt wird. Man hat also dann  $0.019~{\rm mg~As_2O_3}$  nachgewiesen. Die höchst einfache Prüfung mittels Sublimat wird daher in den meisten Fällen, die hier in Betracht kommen, hinlänglich scharf sein.

Ich möchte also empfehlen, die verdächtigen Gegenstände mit Ammoniak zu behandeln und das Filtrat mit Sublimat, hierauf mit Silbernitrat zu prüfen; zeigt nur das letztere Arsen an, so weiß man, daß es sich nur um höchst geringe Mengen handeln kann. Bleiben die Flecke auch auf dem Silbernitrat aus, so hat es die Untersuchung immer noch in der Hand, die mit Ammoniak ausgezogenen Objekte schließlich auch in anderer Weise zu prüfen, um für alle Fälle den Einwand zu beseitigen, daß die giftige Farbe vielleicht doch von dem Ammoniak nicht angegriffen worden sei, was wohl schwerlich vorkommen wird. Papier, welches ich mit Schweinfurter Grün bestrich, das mit Leinölfirnis abgerieben war, lieferte in eben erwähnter Weise sehr schön die gelben Flecke auf Silbernitratpapier und Sublimatpapier.

Doch wäre immerhin noch zu beweisen, daß es in der That keine dem Ammoniak widerstehende Farbe gibt, welche hier in Frage kommen könnte.

Vom Reichskanzleramte ist am 10. April 1888 eine "Anleitung zur Untersuchung von Farben, Gespinnsten und Geweben auf Arsen und Zinn" vorgeschrieben worden,1) welche zunächst die Zerstörung der organischen Stoffe vermittelst Kaliumchlorat und Salzsäure verlangt, worauf das Arsen als Sulfid abgeschieden, wieder mit Schwefelammonium aufgenommen und schliefslich mit Salpetersäure und Natriumnitrat in Arsenat übergeführt werden soll. Weiterhin wird das Arsen durch Molybdänsäure und Ammoniak als Ammonium-Arsenmolybdat gefällt, der Niederschlag in Ammoniak gelöst und mittels Chlormagnesium-Chlorammonium wieder als arsensaures Ammonium-Magnesium abgeschieden. Diese Verbindung in wenig Salpetersäure gelöst, giebt mit Silbernitrat rotes Silberarsenat sowie auch (selbstverständlich!) wieder jenes Ammonium-Magnesium-Arsenat, wenn man Ammoniak zusetzt. Mit allen den Filtrationen und dem Auswaschen

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Abgedruckt in der Apotheker-Zeitung, 21. April 1888, No. 32, p. 185. — Vergl. übrigens auch Reichardt, Archiv d. Pharm. 221, 1883, p. 271.

der verschiedenen Niederschläge, welche die "Anleitung" ausführlich angiebt, ist dieses Verfahren ein recht umständliches. Eine solche Weitläufigkeit erscheint nur da gerechtfertigt, wo die oben, Seite 27, angegebene, höchst einfache Methode entweder durchaus nicht anwendbar ist oder kein Arsen angezeigt hat, in welchem Falle eine Bestätigung auf anderem Wege unter Umständen erforderlich werden kann.

Seite 27 ist gezeigt, daß man mit Hilfe von Silbernitratpapier 58/10 mg As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Form von Schweinfurter Grün nachweisen kann; die gesetzliche "Anleitung" geht lange nicht so weit. Die zehnfache Menge der oben, Seite 27, angegebenen Auflösung des Schweinfurter Grüns gibt mit dem Molybdänsäure-Reagens der "Anleitung" (1 Molybdänsäure, 4 Ammoniak von 0,96 spez. Gewicht und 15 Salpetersäure von 1,2) keinen recht faßbaren Niederschlag, mit welchem sich die vorgeschriebenen Reaktionen ausführen ließen. Die "Anleitung" hat also weder den Vorzug der Schnelligkeit, noch denjenigen besonderer Schärfe für sich. Je weniger umständlich, bei übrigens gleicher Leistung, ein Verfahren ist, desto besser; die Anleitung benutzt zu dem ihrigen Kaliumchlorat, Salzsäure, Schwefelammonium, Natriumnitrat, Molybdänsäure, Chlormagnesium, Chlorammonium, welche Reagentien alle auch arsenfrei vorausgesetzt werden müssen. Die Prüfung mittels Sublimat oder Silbernitrat bedarf nur Ammoniak, Säure und Zink, deren Prüfung in der kürzesten Zeit ausführbar ist.

#### Ergebnisse.

- 1. Zur Nachweisung kleinster Mengen von Arsen übertrifft das von Gutzeit angegebene Verfahren alle anderen an Schärfe, an Einfachheit und an allgemeiner Brauchbarkeit; es beruht auf der Bildung der gelben Verbindung  $AsAg_3(NO_3Ag)_3$ .  $^{1}/_{1000}$  mg  $As_2O_3$  (=  $^{1}/_{757}$  mg As) läßt sich mit Hilfe der Gutzeit'schen Reaktion sehr wohl erkennen.
- 2. Kaum steht der letzteren an Schärfe nach das auf der Anwendung von Quecksilberchlorid anstatt des Silbernitrates beruhende Verfahren, welchem übrigens der Vorzug zukommt, durch Licht und Wasser nicht beeinflusst zu werden.
- 3. Die Entwickelung des Wasserstoffes ist besser vermittelst angemessen verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure vorzunehmen, als vermittelst Natriumamalgam.

- 4. Selbst das für rein ausgegebene Zink enthält gewöhnlich noch Spuren von Schwefelzink, wodurch Täuschung veranlaßt wird. Mit verdünnten Säuren zusammengebracht, gibt solches Zink Schwefelwasserstoff aus; sehr geringe Mengen des letzteren liefern mit Silbernitrat wie mit Quecksilberchlorid nicht schwarze Flecke, sondern Flecke von gleicher Farbe, wie die durch AsH<sub>3</sub> hervorgerufenen.
- 5. Zeigen sich gelbe Flecke auf Papier, das mit gesättigter Silbernitratlösung getränkt ist, oder gelbe bis braune Flecke auf Sublimatpapier, so ist dadurch die Anwesenheit von AsH<sub>3</sub> in dem Wasserstoffstrome, welchem man das Papier aussetzt, nur dann als bewiesen zu erachten, wenn das zu diesem Zwecke verwendete Zink in Wirklichkeit rein ist.
- 6. Die Reinheit des Zinks erkennt man daran, daß das aus ungefähr 10 g des Metalles mit verdünnter Salzsäure entwickelte und während 2 Stunden in oben angegebener Weise auf Silbernitratpapier und Sublimatpapier wirkende Gas bei Lichtabschluß keine Veränderung hervorruft.
- 7. Es ist dringend wünschenswert, daß die Industrie Zink in Stangen von höchstens 5 mm Dicke herstelle, welches sich, in der eben erwähnten Weise geprüft, frei von Schwefel, Arsen, Phosphor und Antimon erweise.
- 8. Unter dieser Voraussetzung verdient die Anwendung von Papier, das mit Silbernitrat oder mit Sublimat getränkt ist, den Vorzug vor allen anderen zum Nachweise von Arsen empfohlenen Methoden.
- 9. Auf diesen Vorzug hat das eben erwähnte Verfahren auch deswegen Anspruch, weil die Bedingungen, unter welchen die betreffenden Prüfungen auszuführen sind (siehe oben Seite 4) viel genauer eingehalten werden können, als bei der Methode von Marsh. Die mit bestimmten Mengen Zink und abgemessenen Mengen Säure innerhalb des vorzuschreibenden und leicht einzuhaltenden Zeitraums beobachteten Erscheinungen stellen demgemäß auch vergleichbare Ergebnisse dar, welche nach Marsh nicht wohl erreichbar sind.

#### B. Monatsbericht.

#### Pharmaceutische Chemie.

Darstellung von Sauerstoff. Zur bequemen und völlig gefahrlosen Darstellung von Sauerstoff gibt F. Göhring ein Verfahren an, welches auf der leichten Zersetzbarkeit des heute überall zugänglichen Wasserstoffsuperoxydes bei Gegenwart von Metallen oder Metallsalzen beruht. Das Wasserstoffsuperoxyd des Handels ist gewöhnlich 3 proz. und der Haltbarkeit wegen mit Säuren versetzt; stumpft man letztere mit Ammoniak ab und gibt zu der schwach alkalischen Flüssigkeit etwas Permanganat, so beginnt sofort eine sehr lebhafte Sauerstoffentwickelung.

Eine Entwickelungsflasche, die mit Tropftrichter und Gasleitungsrohr versehen ist, füllt man zur Hälfte mit Wasserstoffsuperoxyd, macht die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Ammoniak alkalisch, läßt durch den Tropftrichter eine kleine Menge einer sehr verdünnten Permanganatlösung (3:1000) einfließen und schwenkt gelinde um. Die Entwickelung von Sauerstoff beginnt sofort und geht gleichmäßig weiter; läßt sie nach, so füllt man wieder etwas Permanganatlösung ein. Die Reaktion ist beendet, wenn eine Probe der Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure die rote Manganfärbung zeigt. Aus 100 ccm Wasserstoffsuperoxyd des Handels erhält man ca. 1 l Sauerstoff, der, wenn er chemisch rein sein soll, selbstverständlich noch in der gewöhnlichen Weise gewaschen und getrocknet werden muß. (Chem.-Zeit. 12, p. 1659.)

Hydrargyrum naphtolicum flavum, β-Naphtol-Quecksilber, wird von E. Bombelon in etwas überschwänglicher Weise als diejenige Quecksilberverbindung empfohlen, welche ob ihrer hervorragenden Eigenschaften alle anderen bekannten Quecksilberverbindungen in den Schatten stellt. "Die Anwendung geschieht in 1- bis 2 proz. Verdünnung mit geglühtem Kieselgur, oder als Salbenmüll, oder endlich mit frischem Eiweiß abgerieben und mit Wasser verdünnt als Schüttelmilch." "In allen diesen Formen wirkt es Wunder, selbst alte Wunden bekommen frische Ränder und heilen, Hautausschläge und Flechten gehen fort. Außer seiner Tugend als Verbandmittel ist es ein vorzügliches Mittel gegen Syphilis, aber besonders hervorragend als Töter der Typhusbazillen, es rettet in Gaben von 0,05 mehrmals täglich nach Körperbeschaffenheit fast alle Typhuskranken."

Das neue Quecksilberpräparat kann als citronengelbes Pulver oder auch krystallinisch gewonnen werden; es enthält 30,8 Proz. metallisches Quecksilber, ist neutral, geruchlos, unlöslich in den bekannten Lösungsmitteln. Über die Bereitung desselben teilt Verfasser etwas näheres

nicht mit. (Pharm. Zeit. 33, p. 739.)

Die Entbitterung der Cascara Sagrada wird von Wright in einer von der Seite 217 v. J. beschriebenen, etwas abweichenden Weise ausgeführt. 450 Teile der feingepulverten Rinde werden mit 60 Teilen Magnesia usta gut gemengt und die Mischung mit 900 Teilen Wasser zu einem Brei angerührt, den man 12 Stunden stehen läfst. Dann trocknet man die Masse im Wasserbade, pulverisiert sie wieder fein, durchfeuchtet das Pulver zunächst mit verdünntem Weingeist und perkoliert dann mit verdünntem Weingeist in der gewöhnlichen Weise, bis die Rinde völlig erschöpft ist. Die Kolatur wird zur Syrupdicke eingedampft, dann mit

verdünntem Weingeist auf 450 Teile gebracht. (Durch Pharm. Zeit.) Neuerdings werden Stimmen laut, welche sich gegen die Entbitterung der Rinde richten, weil sie die Wirkung derselben beeinträchtige.

Zur Prüfung des Glycerin. E. Ritsert bemerkt auf Grund seiner eingehenden Versuche, daß die Prüfung, welche die Pharmakopöe vorschreibt, den Beweis für die absolute Reinheit eines Glycerins nicht liefert und schlägt vor, an ein reines Glycerin folgende Anforderungen zu stellen: Es sei 1. neutral, 2. vollkommen flüchtig, 3. reduziere ammo-

niakalische Silberlösung selbst nicht in der Wärme.

Die Neutralität ist durch Lackmus nachzuweisen. Die Probe auf vollkommene Flüchtigkeit geschicht nach der von Hager angegebenen Methode, indem man einen Tropfen Glycerin auf einem Objektglas über einer mäßig brennenden Flamme verdampft. Die Stelle, an der sich der Glycerintropfen befand, muß bei durchfallendem Lichte vollkommen klar sein und darf nur eine kaum bemerkbare Grenzlinie zeigen. Die Probe mit ammoniakalischem Silbernitrat wird am besten in der Weise ausgeführt, daß man 1 cem Glycerin mit 1 cem Salmiakgeist zum Sieden erhitzt und in die siedende Flüssigkeit 5 Tropfen Silbernitratlösung gibt; innerhalb 5 Minuten darf in dieser Mischung weder irgend eine Färbung noch Ausscheidung stattfinden. (Pharm. Zeit. 33, p. 715.)

Zum Nachweis des Baumwollsamenöles im Olivenöl. Ed. Hirschsohn hat im Goldchlorid ein Mittel gefunden, um im Olivenöl einen Gehalt von Baumwollsamenöl, welches letztere seit einigen Jahren eine immer ausgedehntere Verwendung zum Verschneiden teurerer Öle findet, rasch und sicher nachweisen zu können. 3 bis 5 ccm des zu prüfenden Öles, welche sich in einem dünnwandigen Reagenzglase befinden, werden mit 6 bis 10 Tropfen einer Lösung von 1 g krystallisierten Goldchlorids in 200 ccm Chloroform versetzt und gut gemischt; das Reagenzglas wird in kochendes Wasser gestellt — am besten benutzt man als Wasserbad ein Becherglas, um die Färbung bequem beobachten zu können — und hier etwa 20 Minuten lang belassen. Es darf in dieser Zeit keine rote

Färbung auftreten.

Versuche, die mit Arachisöl, Hanföl, Leinöl, Mohnöl, Mandelöl, Olivenöl, Rüböl, Ricinusöl, Senföl, Sesamöl, Sonnenblumenöl und Weinbeerkernöl angestellt wurden, ergaben, daß sich die genannten Öle, in der vorher beschriebenen Weise mit Goldchlorid behandelt, sämtlich indifferent verhalten, oder doch keine wahrnehmbare Färbung zeigen, und daß allein das Baumwollsamenöl eine Färbung annimmt, die anfänglich rosarot ist und nach einigen Minuten intensiv kirschrot wird. Dagegen läßt sich Baumwollsamenöl in Gemengen mit den genannten Ölen nicht gleich gut mit Goldchlorid nachweisen; es gelingt gar nicht in trocknenden Ölen, leicht aber in Arachisöl, Sesamöl, Mandelöl etc. und am schönsten in Olivenöl bis herab zu 5 und 1 Prozent der Beimengung. Olivenöl mit 5 Proz. Baumwollsamenöl erscheint nach 6 Minuten rosa, nach 20 Minuten himbeerrot, mit 1 Proz. nach 15 Minuten rosa und nach 20 Minuten hellviolett. (Pharm. Zeitschr. f. Rußl. 27, p.723.)

Nach einer Notiz von J. Biel in der "Pharm. Zeit." läßet sich auch im Schweineschmalz Baumwollsamenöl von 5 Proz. an durch Goldchlorid mit Sicherheit nachweisen, weil reines Schweineschmalz bei Behandlung mit Goldchlorid die Farbe absolut nicht verändert.

Zur Prüfung der ätherischen Öle. In einer längeren kritischen Darlegung der verschiedenen in neuerer Zeit bekannt gemachten "Methoden zur Prüfung ätherischer Öle" bemerkt O. Wallach zum Schlusse, daß diese Methoden niemals zuverlässige Resultate werden

geben können, weil die ihnen zu Grunde liegenden Prinzipien der Wissenschaftlichkeit entbehren und daß eine wirklich zuverlässige Prüfungsmethode sich nicht früher werde aufstellen lassen, ehe nicht zwei Vorbedingungen erfüllt sind:

1. müssen die Substanzen, welche in ätherischen Ölen vorkommen, hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens genau erforscht sein und man muß charakteristische und leicht ausführbare Reaktionen zur Verfügung haben, um die einzelnen Bestandteile sicher nachweisen zu können:

2. muß festgestellt sein, innerhalb welcher Grenzen bei zuverlässig echten Ölen die Quantität der einzelnen Bestandteile je nach Jahrgang

und je nach Herkunft variieren kann.

Bezüglich des ersten Punktes seien in den letzten Jahren zweifellos manche Fortschritte gemacht worden. Was den zweiten Punkt anbelange, so würden — nachdem die erste Vorbedingung erfüllt ist — schliefslich wohl nur die großen Fabriken ätherischer Öle in der Lage sein, durch jahrelange Beobachtungen diejenigen Daten festzustellen, welche bei Entscheidung der Frage in Betracht kommen ob ein ätherisches Öl mit Geschiek verfälscht ist. (Pharm. Zeit. 33. p. 690.)

Gefärbtes Insektenpulver. C. Schwarz berichtet über ein sich durch eine schöne, lebhaft hochgelbe Farbe auszeichnendes Insektenpulver, welches er von einem Drogenhause zur Begutachtung empfing. Die mikroskopische Prüfung gab ein vollkommen normales, mit nachweislich echtem Insektenpulver in jeder Beziehung übereinstimmendes Bild; die chemische Prüfung eines spirituösen Auszuges dagegen konstatierte die Anwesenheit von Curcumafarbstoff. Zweifellos waren demnach die Blüten zur Erhöhung ihrer Farbe vor dem Trocknen und Pulvern mit einem alkoholischen Curcuma-Auszug imprägniert worden. (Pharm. Zeit. 33, p. 691.)

Spiritus saponatus. Noch schneller und bequemer als nach der (von Petersen angegebenen und) von der Pharmakopöe-Kommission acceptierten Methode (Archiv Band 224, p. 659) läfst sich nach E. Utescher Seifenspiritus fertigstellen, wenn man nicht die 15 proz. Kalilauge der Pharmakopöe, sondern eine 33-bis 34 proz. Kalilauge vom spez. Gewicht 1,34 benutzt. Mischt man in einer Flasche 30 Teile einer solchen Lauge mit 30 Teilen 96 proz. Spiritus und 60 Teilen Olivenöl, schüttelt die Flasche kräftig resp. rollt auf dem Tische, so resultiert nach 5 bis 10 Minuten unter Selbsterwärmung eine klare Flüssigkeit: die Seife ist fertig. Gibt man nun den noch fehlenden Spiritus (250 Teile 96 proz.) und das Wasser (230 Teile) hinzu, so ist auch der Seifenspiritus alsbald fertig. Nicht so schnell, aber auch ohne Erwärmen im Wasserbade und

Nicht so schnell, aber auch ohne Erwärmen im Wasserbade und unter Verwendung der vorrätigen 15 proz. Kalilauge, erhält man einen tadellosen Seifenspiritus, wenn man nach E. Dieterich folgendermaßen verfährt: Man gibt 60 Teile Olivenöl, 70 Teile Kalilauge (Pharm. Germ. II) und 100 Teile Spiritus in eine Flasche, läßt unter öfterem Umschütteln 2 bis 3 Tage oder so lange stehen, bis eine klare Lösung, d. h. Verseifung, des Öles erfolgt ist. Nun fügt man noch 200 Teile Spiritus und 170 Teile Wasser hinzu, überläßt an einem kühlen Orte mehrere Tage der Ruhe

und filtriert schliefslich. (Pharm, Centralh, 29, p. 571.)

Zur Prüfung des Sulfonals. Die vier chemischen Fabriken in Deutschland, welche Sulfonal herstellen, haben eine Konvention abgeschlossen bezüglich der Reinheitsanforderungen, denen das von ihnen gelieferte Fabrikat allseitig und jederzeit zu entsprechen hat. Danach muß 1. das Produkt vollkommen weiß und 2. absolut geruchlos sein: es darf 3. keinen ausgesprochen bitteren Geschmack haben; es muß 4. einen

Schmelzpunkt von 125.50 haben mit einer Fehlergrenze von 0,20 nach oben und nach unten; 5. endlich muß eine bei 150 gesättigte wässerige Lösung von Sulfonal sich eine Stunde lang indifferent verhalten gegen eine 1/10 proz. wässerige Permanganatlösung.

Die Prüfung auf Geschmack hat zweimal stattzufinden in einem Zeitraum von einer Stunde, und zwar derart, daß zuerst Type und dann Probe, das zweite Mal umgekehrt geprüft wird.

Die Geruchsprüfung wird nach Kobbe am besten in der Weise ausgeführt, daß man 0,5 bis 1 g des Sulfonals mit etwa 10 g Wasser in einem Reagenzglase kocht; der geringste dem Präparat anhaftende Geruch würde sich in den entweichenden Wasserdämpfen in ganz intensiver Weise (Mercaptolgeruch) geltend machen. (Pharm. Centralh. 29, p. 614.)

Thiol und Ichthyol. E. Jacobsen hat auf künstlichem Wege ein Präparat hergestellt, welches ganz dieselben chemischen Eigenschaften wie das Ichthyol besitzt und welches er "Thiol" oder "Deutsches Ichthyol" nennt. Zur Darstellung desselben wird das sogenannte Gasöl, ein Destillationsprodukt des Braunkohlenteeres, unter allmählichem Zusatz von Schwefelblumen im Ölbade auf ungefähr 2150 erhitzt; unter reichlicher Entwickelung von Schwefelwasserstoff geht die Schwefelung der Kohlenwasserstoffe vor sich und durch Eintragen kleinerer oder größerer Mengen von Schwefel erhält man mehr oder minder geschwefelte Kohlenwasserstoffe. Von einer konstanten Formel kann aber beim Thiol ebensowenig wie beim Ichthyol die Rede sein. Durch weitere Behandlung mit Schwefelsäure erhält man die Thiosulfosäure und durch Neutralisieren der wässerigen Lösung derselben mit Ammoniak das Ammonium sulfothiolicum, schlechthin Thioloder Deutsches Ichthyol genannt.

Die chemischen Eigenschaften des Thiols stimmen, wie schon erwähnt, ganz mit denen des Ichthyols überein und auch die bisher mit dem Thiol gemachten therapeutischen Erfahrungen lassen dasselbe als einen vollständigen Ersatz des Ichthyols erscheinen. Dass es überdies viel billiger als letzteres herzustellen ist, ist leicht ersichtlich. (Durch "der Fortschritt", 4, p. 372.)

Ameisensaures Natrium als Reduktionsmittel. Nach F. Nelissen (Zeit. f. anal. Chemie) ist das ameisensaure Natrium, welches erhalten wird, indem man rohe Ameisensäure mit von Natriumsulfat freier Natronlauge neutralisiert, die Lösung zur Trockne verdampft und den Rückstand bei etwa 130° trocknet, ein sehr brauchbares Reagens in der Lötrohranalyse. Bei höherer Temperatur geht nämlich das ameisensaure Natrium unter Abspaltung von Wasserstoff und Kohlenoxyd in Natriumcarbonat über und die frei werdenden Gase wirken so kräftig reduzierend, dafs Blei, Kupfer, Wismut, Silber, Antimon, selbst bei Anwendung der Oxydationsflamme des Lötrohrs, leicht als Metallkügelchen erhalten werden. Auch zur Reduktion von Zinn ist das Salz vorteilhaft statt des Cyankaliums zu verwenden; man mischt zu diesem Zwecke die Probe mit einer größeren Menge des Salzes, erhitzt zuerst in der Reduktionsflamme bis zum Schmelzen, dann kurze Zeit, aber kräftig, in der Oxydationsflamme. Die Heparbildung gelingt ebenfalls sehr gut, selbst bei Spuren von Sulfaten. Will man das ameisensaure Natrium an Stelle von Cyankalium zur Reduktion arsensaurer Salze benutzen, so empfiehlt es sich, etwas Kaliumbisulfat zuzusetzen.

Die Benutzung des denaturierten Spiritus als Brennstoff in chemischen Laboratorien führt nach C. Reinhardt manche Übelstände mit sich. Abgesehen von dem unangenehmen Geruch, der besonders unmittelbar nach dem Auslöschen der Flamme recht charakteristisch auftritt, hat der mit Pyridin denaturierte Spiritus die Eigenschaft, Metalle zu lösen. Kupfer, Zink, Messing u. dergl. werden stark angegriffen, so daß einerseits die Messinglampen (Berzeliuslampen) einer häutigen Ausbesserung bedürftig werden, andererseits sich die Dochte so voll Kupferund Zinksalze saugen, daß sie oben an der Brennfläche ganz inkrustiert erscheinen, wodurch die Heizwirkung der Lampen stark herabgemindert wird. Der schlimmste Übelstand zeigt sich jedoch beim Glühen von Niedersehlägen in Platin- oder Porzellantiegeln behufs gewichtsanalytischer Bestimmung, indem die Tiegel sich beschlagen, teils von mechanisch losgerissenen metallhaltigen Dochtkrusten, teils von verflüchtigtem Zink. Platintiegel werden dadurch in kurzer Zeit unbrauchbar. (Zeit. f. angew. Chemie 1888, p. 634.)

Um wässerige Lösungen von Wein- und Citronensäure haltbar für den Gebrauch als Reagens zu machen, empfiehlt C. Reinhardt, denselben eine minimale Menge Salicylsäure zuzusetzen. Für eine Lösung von 100 g Weinsäure in 1000 cem Wasser genügt 0,1 g Salicylsäure und für eine solche von 100 g Citronensäure in 1000 cem Wasser genügen 0,2 g Salicylsäure, um diese Lösungen jahrelang zu konservieren. Lösungen von bernsteinsaurem Natrium dagegen lassen sich durch Salicylsäure nicht haltbar machen. (Zeit. f. angew. Chemie 1888, p. 634.)

Safranin, ein neues Reagens auf Traubenzucker. Unter den "Safraninen" versteht man eine Klasse von Farbstoffen von nicht ganz aufgeklärter Konstitution, welche durch Oxydation eines Gemisches von 1 Molekül eines p-Phenylendiamins, 1 Molekül eines primären und 1 Molekül eines zweiten Monamins, dessen Parastellung noch frei ist, erhalten werden. Diese Farbstoffe krystallisieren gut, die Krystalle zeigen kantharidenartigen Reflex und sind in Wasser leicht löslich. Durch Einwirkung von Reduktionsmitteln gehen sie in ungefärbte Leukoverbindungen über. Auf den beiden letzten Eigenschaften, der Löslichkeit in Wasser und der Reduzierbarkeit der Safranine, beruht die von L. Crismes empfohlene neue Zuckerprobe.

Versetzt man in einem Reagenzglase 2 bis 3 ccm einer Safraninlösung (1:1000) mit einigen Tropfen einer 1 proz. Traubenzuckerlösung und mit 2 bis 3 ccm einer 10 proz. Natronlauge, verschließt das Glas und setzt es in ein Wasserbad, so sieht man, daß die Flüssigkeit sich bei 60 bis 65° entfärbt. Durch die andauernde Wirkung des Traubenzuckers ist die Bildung der (farblosen) Leukoverbindung eingetreten, und weil die letztere in Wasser unlöslich ist, so erscheint die Flüssigkeit während des Erkaltens milchig getrübt. Allmählich treten nun an ihrer Oberfläche rote Streifen auf, weil durch die oxydierende Einwirkung des Luftsauerstoffes sich wieder Safranin zurückbildet, dessen Entstehung durch

Einblasen von Luft etc. begünstigt werden kann.

Zur Prüfung eines Harns auf Zucker wird 1 ccm desselben mit 5 ccm Safraninlösung (1:1000) und 2 ccm Natronlauge bis zum Sieden erhitzt; tritt Entfärbung ein, so ist der Harn als ein diabetischer zu bezeichnen, denn die in normalem Harne vorhandene Zuckermenge ist nicht im Stande, jene 5 ccm vollständig zu reduzieren bezw. zu entfärben. Harnsäure, Creolin, Chloral, Chloroform, Wasserstoffsuperoxyd und Hydroxylaminsalze, welche die Fehling'sche Lösung sämtlich reduzieren und daher leicht Zucker vortäuschen, entfärben das Safranin nicht. Chloral und Chloroform bewirken allerdings unter Entwickelung von Isonitrit eine Abschwächung der roten Färbung, aber es tritt keine vollständige Entfärbung ein, auch scheidet sich die Leukobase nicht unlöslich ab. Ei weifs dagegen entfärbt es langsam, aber vollkommen.

Das Reagens ist gut haltbar und kann selbstverständlich auch zum Nachweis von Zucker in Nahrungs- und Genufsmitteln (event. nach der Inversion) oder in Glykosiden (nach deren Erhitzen mit Mineralsäuren) benutzt werden. (Nach Pharm. Zeit. 33, p. 651.) (Vergl. d. Zeitschr. 1888, S. 1134.)

G. H.

#### Nahrungs- und Genussmittel, Gesundheitspflege.

Weizen. Nach Untersuchungen von H. Weigmann läßt sich Weizen, welcher zum Zweck seiner Werterhöhung geölt ist, von un-geöltem dadurch am besten unterscheiden, daß man ihn mit Bronze oder besser noch mit Curcumapulver schüttelt, wobei sich der geölte Weizen mit beiden Pulvern überzieht, welche beim Reiben mit trockenem Filtrierpapier fest haften bleiben, während bei ungeöltem Weizen aller Staub leicht abgerieben wird und nur in der Kerbe und den Grannen etwas haften bleibt. Ebenso ergibt das Abwaschen bezw. Ausziehen mit Äther und Bestimmung des Extraktes gute Resultate. Weniger zweckmäßig ist dagegen die sogenannte Camphorprobe, welche darin besteht, daß man auf die Oberfläche eines mit Wasser gefüllten Becherglases etwas Camphorpulver streut, wobei die Camphorteilchen in lebhaft rotierende Bewegung geraten, welche sofort aufhört, sobald man geölten Weizen in das Glas gibt, aber bestehen bleibt, falls der Weizen ungeölt ist. Erstere zwei Methoden ergaben ziemlich übereinstimmende Resultate, weniger günstige die Camphorproben. Immerhin ist es aber zweckmäßig, um ein sicheres Urteil zu gewinnen, Gegenproben anzustellen mit selbstgeöltem Weizen aus nicht geöltem dargestellt, und die Resultate mit denen der fraglichen Sorten zu vergleichen. (Chem.-Zeit. 1888, p. 1358.)

Wasser. H. Schreib hat Untersuchungen angestellt, um zu konstatieren, ob der zur Reinigung von Abwasser angewendete Ätzkalk organische Substanz, welche in den Abwässern suspendiert ist, imstande ist, in Lösung überzuführen. Seine Untersuchungen bezweckten zunächst, festzustellen, ob größere oder geringere Mengen von Kalk auch größere oder geringere Mengen von organischer Substanz in Lösung bringen. Nach den gewonnenen Resultaten verneint er diese Ansicht. Weiter hat Verfasser festgestellt, daß der Kalk nicht imstande ist, organische Substanz in Lösung zu halten, welche bei der Neutralisation mit der im Flufswasser enthaltenen freien Kohlensäure oder dem Calciumcarbonat ausfällt und so die Ursache bildet, dass die Flüsse verschlammen und Anlass zur Pilzbildung geben, wiewohl er die verschiedensten Arten von Abwasser in den Bereich seiner Versuche gezogen hat. Wenn nun Andere zu abweichenden Resultaten gekommen sind, so glaubt Verfasser dasselbe darauf zurückführen zu müssen, dass die Proben von gereinigtem und ungereinigtem Wasser zu spät zur Untersuchung gelangten, indem im ungereinigten Wasser ein Teil der organischen Substanz durch Gärung vergast wird, während im gereinigten Wasser in Folge des Kalkgehaltes keine Gärung eintritt, also die organische Substanz voll erhalten bleibt. Nach mehreren Tagen würde also im gereinigten Wasser mehr organische Substanz als im ungereinigten Wasser vorhanden sein können, während am ersten Tage das Umgekehrte der Fall war. (Chem,-Zeit. 1888, p. 1489.)

Schweineschmalz. G. Ambühl gibt die drei Methoden an, welche er anwendet, um eine Verfälschung von amerikanischem Schweineschmalz mit Baumwollensamenöl festzustellen. Es sind:

- Die Bestimmung der scheinbaren Dichte bei 100°C. mit dem von ihm beschriebenen Apparate (Chem.-Zeit. 1888 No. 12). Schweineschmalz zeigt ein Gewicht von 60 bis 62°, Baumwollensamenöl von 68 bis 70°, die meisten amerikanischen Schmalze 64 bis 65°.
- 2. Die Reduktion von Silbernitrat aus schwach salpetersaurer alkoholisch-ätherischer Lösung. Während reines Schweineschmalz weifs bleibt, färbt sich Baumwollensamenöl schwarzbraun und Mischungen aus beiden rot- bis dunkelbraun.
- 3. Die Wärmeentwickelung beim Vermischen mit konz. Schwefelsäure. 50,0 Schweineschmalz mit 10 ccm Schwefelsäure in einem Reagenzglase von 100 ccm Inhalt, welches eingetaucht wird in ein Wasserbad, dessen Temperatur 40° ist, erwärmt sich um 13 bis 15° C., Baumwollensamenöl um 50 bis 52° C., amerikanisches Schweineschmalz um 30 bis 35° C. (Chem.-Zeit. 1888, p. 1521.)

Branntwein. E. Sell berichtet über die im kaiserl. Gesundheitsamte ausgeführten Untersuchungen von Trinkbranntwein auf Fuselöl, besonders über das Röse'sche Verfahren in dem von Herzfeld verbesserten Apparate. Zu diesem Zwecke destilliert man von genau 200 ccm Branntwein nach Zusatz von etwas Kalilauge mit vorgelegtem Liebig'schen Kühler ca. 4/5 ab, worin sich sämtlicher Alkohol und alles Fuselöl, wie Versuche gezeigt haben, vorfindet. Das Destillat wird mit soviel Wasser bezw. Alkohol gemischt, daß das spez. Gew. 0,96564 bei 15°C. beträgt. Die zur Ausschüttelung des Fuselöls mit Chloroform benutzte Röhre besitzt eine Länge von 45 bis 60 cm und einen Rauminhalt von 175 bis 180 ccm. Sie ist von 20 bis 26 ccm in 0,05 ccm geteilt, so dafs eine genaue Ablesung möglich ist. Der obere Teil besitzt zum bequemeren Schütteln eine birnenförmige Erweiterung. Dieser Apparat wird nun in einen Glascylinder mit Wasser von 15°C. gesenkt, bis zum Teilstrich 20 mit entwässertem Chloroform von 15°C. gefüllt, wozu sodann 100 ccm des Destillates und 1 ccm Schwefelsäure von 1,2857 spez. Gew. gefügt werden. Die Röhre wird mit einem Korkstopfen verschlossen und, nachdem man die gesamte Flüssigkeit in die Kugel hat fließen lassen, 150 mal kräftig geschüttelt. Nach einigen Sekunden sinkt das Chloroform zu Boden, was beschleunigt werden kann durch Drehen der Röhren um ihre Vertikalaxe. Nach etwa 10 Minuten wird der Chloroformmeniscus abgelesen. Aus nachstehender Tabelle kann der Fuselölgehalt ermittelt werden:

| Abge-<br>lesen | Volum-<br>Proz.<br>Fuselöl | Abge-<br>lesen | Volum-<br>Proz.<br>Fuselöl   | Abge-<br>lesen | Volum-<br>Proz.<br>Fuselöl |
|----------------|----------------------------|----------------|--|----------------|----------------------------|
| 21,64          | 0                          | 21,86          | $\begin{array}{c} 0,1459 \\ 0,15914 \\ 0,1724 \\ 0,1857 \\ 0,1989 \\ 0,2122 \\ 0,2255 \\ 0,2387 \\ 0,2520 \\ 0,26524 \\ 0,2785 \\ \end{array}$ | 22,08          | 0,2918                     |
| 21,66          | 0,0133                     | 21,88          |  | 22,10          | 0,3050                     |
| 21,68          | 0,0265                     | 21,90          |  | 22,12          | 0,3183                     |
| 21,70          | 0,0398                     | 21,92          |  | 22,14          | 0,3316                     |
| 21,72          | 0,05305                    | 21,94          |  | 22,16          | 0,3448                     |
| 21,74          | 0,0663                     | 21,96          |  | 22,18          | 0,3581                     |
| 21,76          | 0,0796                     | 21,98          |  | 22,20          | 0,37134                    |
| 21,78          | 0,0928                     | 22,00          |  | 22,22          | 0,3846                     |
| 21,80          | 0,1062                     | 22,02          |  | 22,24          | 0,3979                     |
| 21,82          | 0,1194                     | 22,04          |  | 22,26          | 0,4111                     |
| 21,84          | 0,1326                     | 22,06          |  | 22,28          | 0,4244                     |

Da das Destillat, was wohl stets der Fall ist, nicht das spez. Gew. 0.06564 hat, so bedarf der Fuselgehalt nach folgender Formel eine Umrechnung:

 $x = \frac{f \cdot (100 + a)}{100}$ 

worin x der Volumprozentgehalt des Branntweins an Fuselöl, f der aus der Tabelle genommene Fuselgehalt, a die Anzahl der Kubikcentimeter Wasser bezw. Alkohol ist, die zu 100 ccm des Destillates zugesetzt werden mufsten, um das spez. Gewicht 0,96564 zu erzielen. Es ist notwendig, genau die Temperatur von 15° C. einzuhalten, sowie einen zweiten Kontrolversuch anzustellen. (Zeitschr. f. angew. Chemie No. 20, p. 583.)

Futterknochenmehl. H. Fresenius gibt die Methode an, welche nach seinen Erfahrungen am zweckmäßigsten ist, um in Futterknochenmehlen den durch Behandeln mit roher arsenhaltiger Salzsäure in diese hineingelangten Arsengehalt quantitativ zu ermitteln. Es ist die von R. Fresenius und E. Hinto angegebene Methode, welche er derartig zur Ausführung bringt, daßer 10 g Substanz mit 100 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gewicht in einer Retorte übergießt, das Knochenmehl sich größtenteils lösen läßt und dann nach Zusatz von 5 ccm einer kalt gesättigten, wässerigen Eisenchlorürlösung bis auf einen kleinen Rückstand abdestilliert. Es gelingt so, alles Arsen in Arsentrichlorid überzuführen, welches sich im Destillat findet, woraus es durch Schwefelwasserstoff gefällt und nach den Regeln der quantitativen Analyse als Dreifachschwefelarsen gewogen wird. Verfasser fand, daß sämtliche 25 von ihm untersuchte Proben von Futterknochenmehl arsenhaltig waren, und zwar schwankte der Gehalt zwischen 0,028 bis 0,17 Proz. metallischen Arsens. (Chem.-Zeit. 1888, p. 1341.)

Kaffee. J. König berichtet über einen in seinem Laboratorium untersuchten Kunstkaffee. Die Bohnen unterschieden sich äußerlich von hell gebrannten Kaffeebohnen höchstens durch ihre große Regelmäßigkeit. Die mikroskopische Untersuchung stellte jedoch fest, daß in den Bohnen sich nur Bestandteile des Weizens vorfanden. Die Kunstkaffeebohnen waren aus geformtem Teig von Weizenmehl durch Rösten gewonnen. (Zeitschr. f. angew. Chemie No. 22, p. 631.)

Weiter macht J. König aufmerksam auf die Unsitte, Kaffeebohnen zu glasieren, d. h. gebrannte Bohnen mit Zucker oder Syrup zu überziehen, da dadurch einerseits die schlechtere Qualität der Bohnen verdeckt werden kann, andererseits aber auch das Gewicht vermehrt wird, sowohl direkt, indem von 5 bis 20 Proz. Röstsyrup, der aus gewöhnlichem Stärkezucker besteht, zugesetzt wird, wie auch indirekt, da die Bohnen in Folge des Glasierens, wie Analysen dargethan haben, beim Brennen weniger Wasser verlieren. (Zeitsehr. f. angew. Chemie No. 22, p. 631.)

Honig. Edmund (). von Lippmann macht einige Angaben über rehtsdrehenden Naturhonig. Aus eigener Erfahrung weiß Verfasser, wie gefürchtete Gäste die Bienen in Zuckerraffinerien sind, worin sie sich häufig in so großer Zahl einfinden, daß es für rationell erachtet wird, dieselben drei- bis viermal täglich mit siedendem Wasser zu töten, um sie in den Klärpfannen wieder auszukochen. Der von den entkommenden Bienen produzierte Honig enthält, wie Verfasser konstatiert hat, beträchtliche Mengen von Rohrzucker: so fand er in 4 Proben 4,88.3,92. 16,38.9,93 Proz., durch dessen Gegenwart solcher Honig rechtsdrehend wirken kann. (Zeitschr. f. angew. Chemie No. 22, p. 633.)

Luft. Uffelmann berichtet über das Ergebnis der Luftuntersuchungen, welche seit mehr als einem Jahre im hygienischen Institut zu Rostock ausgeführt sind. Verfasser bespricht zunächst die Methoden, nach welchen die Bestimmung der Kohlensäure, der organischen Substanz, der Mikroorganismen nach Zahl und Art, des Ammoniakgehaltes und der Luftfeuchtigkeit zur Ausführung gelangt sind. Die Resultate werden in folgenden Sätzen zusammengefaßt:

1. Der Kohlensäuregehalt der Luft des freien Feldes beträgt bei Rostock im Durchschnitt 3,18 % Er ist höher bei herrschenden Land-

winden und höher bei Nebel.

2. Der Gehalt der Luft des freien Feldes an organischer Substanz entspricht einem durchschnittlichen Verbrauche von 2,71 Volumteilen Sauerstoff auf 1 Million Volumteile Luft, schwankt aber sehr bedeutend und ist stets wesentlich verringert nach anhaltendem Regen.

3. Der Gehalt der Ostseeküstenluft bei Warnemünde an organischer Substanz ist im Durchschnitt um das Dreifache geringer, als derjenige

der Luft des freien Feldes etwa 12 km von der Küste entfernt.

4. Der Gehalt der Luft des von drei Seiten umschlossenen Universitätshofes zu Rostock an Kohlensäure und an organischer Substanz ist größer als derjenige der Luft des freien Feldes, an ersterer durchschnittlich um  $^1/_{10}$ , an letzterer durchschnittlich um  $^1/_3$ .

5. Der Gehalt der Luft auch sehr ausgiebig gelüfteter Zimmer salubrer Häuser an Kohlensäure und organischer Substanz ist stets

merklich größer als derjenige der Luft des freien Feldes.

6. Der Gehalt der Luft des freien Feldes bei Rostock an Keimen beträgt im Mittel 250: 1 cbm, der des Universitätshofes im Mittel 450: 1 cbm, der der Seeküste im Mittel 100: 1 cbm, ist entschieden geringer nach andauerndem Regen, größer bei Nebel, größer bei trockenen Landwinden.

7. Die Luft von Kellerräumen, welche gegen den Untergrund nicht durch eine impermeable Schicht abgeschlossen sind, ist wesentlich feuchter, wesentlich reicher an Kohlensäure und auch reicher an oxydabler organischer, namentlich gasförmiger Substanz. als die Luft in den Zimmern höherer Etagen. Der Kohlensäuregehalt der Luft solcher Kellerräume ist in hohem Maße abhängig von barometrischen Schwankungen, steigt mit abnehmenden, fällt mit steigendem Luftdruck.

8. In der Kellerluft prävalieren von Mikroorganismen die Schimmelpilze.

9. Die Luft von Hauskanälen ist wesentlich reicher an Kohlensäure, aber nur etwas reicher an organischer Substanz, als die Luft gut ventilierter Binnenräume, enthält relativ nur wenige Mikroorganismen, ist aber selten ganz frei von diesen.

10. Eine Harmonie in dem Kohlensäuregehalte und dem Gehalte an organischer Substanz zeigt nur die Luft von Binnenräumen oberhalb

des Souterrains.

11. Es ist am richtigsten, den Gehalt der Luft an organischer Sub-

stanz als Index des Grades der Verunreinigung zu betrachten.

12. Eine Luft ist als unrein zu bezeichnen, wenn sie soviel oxydable organische Substanz enthält, daß auf 1 Million Volumteile 12 und mehr Volumteile Sauerstoff verbraucht werden. (Archiv für Hygiene, B. 8, p. 262.)

J. B.

#### Vom Auslande.

Mit einigen interessanten Derivaten des Morphins haben sich D. B. Dott und Ralph Stockman beschäftigt. Dieselben versuchten Dimethylmorphin (Methocodeïn) durch Einwirkung von Jodmethyl

auf Natriummorphinat darzustellen, aber es bildete sich hierbei entweder gar kein Methocodein oder nur unbedeutende Spuren, in allen Fällen war Monomethylmorphin (Codein) fast das alleinige Endprodukt. selben glauben daher, daß der unter dem Namen Dimethylmorphin bekannte Körper die seinem Namen entsprechende Zusammensetzung nicht hat, und dass von den beiden OH-Gruppen des Morphins nur eine durch Alkoholradikale ersetzbar ist, während dagegen alle beiden OH-Gruppen durch Säureradikale ersetzbar sind.

Acetylmorphin, durch Einwirkung eines großen Überschusses von Acid. acetic. glacial. auf Morphin dargestellt, enthält gewöhnlich bedeutende Mengen von Diacetylmorphin. Bessere Resultate werden erzielt durch einstündige Einwirkung von wasserfreiem Morphin auf Essigsäureanhydrid in äquivalenten Mengen bei einer Temperatur von 100° C. Die Masse wird dann mit Wasser behandelt, ein kleiner Überschufs von Natriumcarbonat zugesetzt und mit Äther ausgeschüttelt: nach dem Verdunsten des Äthers bleibt dann das Acetylmorphin zurück.

Diacetylmorphin wurde dargestellt durch Einwirkung von 25 g Essigsäureanhydrid auf 30 g wasserfreies Morphin; bei Anwendung von weniger Essigsäureanhydrid bildete sich nebenbei das Monoacetylderivat. Das Diacetylmorphin ist löslich in Alkohol, Äther und Chloroform und kann aus diesen Lösungen leicht in Krystallen erhalten werden.

Benzoylmorphin. 30,0 Morphin wurden mit 4,0 Ätznatron in Weingeist aufgelöst und 14.0 Benzoylchlorid zugefügt, nach 12 Stunden zum Sieden erhitzt und abgedampft; der alkalisch gemachte Rückstand wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und die nach dem Verdunsten des Chloroforms zurückgebliebene Krystallmasse aus heifsem Alkohol umkrystallisiert. Das salzsaure Salz wurde dargestellt, konnte aber nicht in krystallisiertem Zustande erhalten werden.

Das Dibenzoylderivat des Morphins konnte nicht auf dieselbe Weise dargestellt werden, es wurde erhalten durch sechsstündiges Erhitzen (auf 1000 in geschlossener Röhre) von 10 Teilen Morphin mit 20 Teilen Benzoylchlorid. Der Inhalt der Röhre wurde in Wasser gelöst, Ammoniak zugesetzt und ebenso wie das vorhergehende Präparat mit Chloroform behandelt. Dibenzovlmorphin ist eine weniger feste Verbindung, schon bei der Salzbildung sersetzt es sich.

Amylmorphin wurde in ähnlicher Weise erhalten wie das Methylderivat durch Einwirkung von Natriummorphinat auf Amylchlorid.

Morphinätherschwefelsäure (C17H18NO2SO4H) wurde versucht, nach den Angaben Stolnikow's durch Einwirkung von pyroschwefelsaurem Kali auf Natriummorphinat darzustellen, aber es wurden keine befriedigenden Resultate erzielt.

Chlorocodid. Die Darstellung dieses Körpers nach dem Wrightschen Verfahren durch Erhitzen von Codein mit konzentrierter Salzsäure lieferte keinen konstanten Körper, sondern ein Gemenge von Chlorocodid mit beträchtlichen Mengen Apocodein. Es gelang aber, Chlorocodid nach dem Verfahren von Gerichten herzustellen durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf Codeïn.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf Morphin entstanden mehrere verschiedene chlorierte Derivate, die zum Teil schwierig krystallisierten, zum Teil amorph waren; ihre Trennung ist mit Schwierigkeiten verknüpft, sie wurden deshalb noch nicht nüher bestimmt. (Pharm. Journ. and Transact. III. Ser. No. 952, p. 231.)

Embeliasäure. der wichtigste Bestandteil von Embelia ribes, wurde vor längerer Zeit von C. J. H. Warden isoliert (ref. Archiv 1888, März,

p. 278). Derselbe hat sich nun weiter mit der Säure beschäftigt und ihre Eigenschaften sowie auch ihre chemische Zusammensetzung erforscht.

Mehrere Verbrennungsanalysen mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome ergaben auf Prozente berechnet folgende Zusammensetzung der Säure:

Kohlenstoff 70,009: Wasserstoff 9,364: Sauerstoff 20,627.

Hieraus gelangt man durch folgende Vergleichung zu der Formel Coll<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, nämlich:

|    |          |              |   |     | Theorie | Gefunden |
|----|----------|--------------|---|-----|---------|----------|
| 9  | Äquival. | C            |   | 108 | 70,129  | 70,009   |
| 14 |          | $\mathbf{H}$ | = | 14  | 9,090   | 9,364    |
| 2  | **       | 0            | = | 32  | 20,781  | 20,627   |
|    |          |              |   | 154 | 100,000 | 100,000. |

Um die Molekularformel festzustellen, wurden noch die Silber- und Bleisalze dargestellt und analysiert; für das Silbersalz wurde die Formel AgCoH13O2 festgestellt, die Säure selbst hat demnach die Molekularformel  $\mathrm{HC_9H_{13}O_2}$ . Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 139,5 und 140° C., bei welcher Temperatur sie eine rubinrote Flüssigkeit darstellt. bei 155° C. beginnt ihre Zersetzung.

Eine verdünnte alkoholische Lösung der Säure gibt folgende Reaktionen:

Eisenchlorid - schmutzig braunrote Färbung:

Ferrosulfat — braune Färbung; Zinkchlorid — violette Färbung;

Phosphormolybdänsäure — hellgrüner Niederschlag:

Bleiacetat — schmutzig grüner Niederschlag;

Silbernitrat — schmutzig rötlich-brauner Niederschlag.

Die Embeliasäure ist unlöslich in Wasser, sie wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure nicht verändert. Ihre Salze mit Kalium, Natrium und Ammonium wurden dargestellt, letzteres kann besonders leicht in großen roten Krystallnadeln erhalten werden, indem man eine alkoholische Lösung der Säure mit starkem Ammoniak im Überschufs mischt und die resultierende dunkelrote Lösung ohne Anwendung von Wärme zur Trockne bringt.

Das Ammoniumsalz ist ein wirksames Bandwurmmittel, es wird am besten mit etwas Honig verabreicht; die Dosis für Kinder ist 0,18, für Erwachsene das Doppelte und mehr. Vor und nach der Verabreichung der Säure wird Ricinusöl gegeben.

Vor dem Extract. Filicis hat das Ammoniumsalz der Embeliasäure den Vorzug voraus, keinen Geschmack zu besitzen. (Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 956, p. 305.)

Über Kreuzung verschiedener Cinchona-Arten und deren Einflufs auf den späteren Alkaloidgehalt der Rinde berichtet David Hooper. Er beschäftigt sich zunächst mit dem Alkaloidgehalt zweier bekannter Handelssorten, der Rinden von Cinchona succirubra (Pavon) und C. officinalis (Hooker). Es wurden von jeder der beiden Sorten jeweils fünfzig verschiedene Muster auf ihren Alkaloidgehalt geprüft. Bei Cinchona succirubra war die Zusammensetzung des Gesamtalkaloidgehaltes folgende: Chinin 17 bis 27 Proz., Cinchonidin 26 bis 51 Proz., Cinchonin 17 bis 47 Proz., amorphes Alkaloid 4 bis 23 Proz. Bei Cinchona officinalis dagegen: Chinin 48 bis 62 Proz., Cinchonidin 18 bis 33 Proz., Chinidin 0 bis 6 Proz., Cinchonin 2 bis 16 Proz. und amorphes Alkaloid 4 bis 13 Proz. Auf den Durchschnitt berechnet, betrug der Alkaloidgehalt bei beiden Sorten:

| C. Succirubra           | C. officinalis          |
|-------------------------|-------------------------|
| Chinin 1,40 Proz.       | Chinin 2,93 Proz.       |
| Cinchonidin 2,25 ,      | Cinchonidin 1,40 "      |
| Chinidin 0,00 "         | Chinidin 0,08 "         |
| Cinchonin 1,92,         | Cinchonin 0,42 ,        |
| Amorph. Alkal 0,68 "    | Amorph. Alkal 0,42 "    |
| Gesamtgehalt 6,25 Proz. | Gesamtgehalt 5,25 Proz. |

Durch Kreuzung dieser beiden Cinchona-Arten eutstanden zwei Bastarde, C. magnifolia und C. pubescens, wovon ersterer seinem Aussehen nach C. officinalis, letzterer C. suceirubra näher stand. — Je 25 Analysen verschiedener Rindensorten dieser Abarten ergaben folgende Zusammensetzung des Gesamtalkaloidgehaltes:

| C. pubescens         | C. magnifolia         |
|----------------------|-----------------------|
| Chinin 41—55 Proz.   | Chinin 31—47 Proz     |
| Cinchonidin 30-41 ,  | Cinchonidin 34—51 "   |
| Chinidin 0—5         | Chinidin $\dots 0-2$  |
| Cinchonin 4—19 "     | Cinchonin 3—19 "      |
| Amorph. Alkal. 3—8 " | Amorph. Alkal. 5—12 " |

Es geht hieraus hervor, daß diese Bastarde ihrem Alkaloidgehalt nach eine Zwischenstellung von C. succirubra und C. officinalis einnehmen: während jedoch die Rinden von C. succirubra im Durchschnitt weniger Chinin enthalten als die von C. officinalis, enthalten die Rinden des der Cinchona succirubra näher stehenden Bastards (C. pubescens) durchschnittlich mehr Chinin als die Rinde des anderen (C. officinalis näher verwandten) Bastards. In ähnlicher Weise hat sich auch der Cinchonidingehalt durch die Bastardbildung verändert, während der Prozentsatz der weniger wertvollen China-Alkaloide überhaupt zurückgegangen ist.

Folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung des prozentigen Alkaloid-

gehalts acht verschiedener Rinden.

| Sorte  | Chimin               | Cinchonidin  | Chinidin                     | Cinchonin  | Amorphes<br>Alkaloid<br>Gesamt-<br>menge  |
|--|----------------------|--|------------------------------|--|---|
| Bastard nach Art von 1 1 Cinchona pubescens 1 1 a Bastard nach Art von 2 Cinchona magnifolia 1 2 a Cinchona officinalis 3 Cinchona succirubra 4 Cinchona officinalis 5 Cinchona succirubra 6 | 0,87<br>0,90<br>2,85 | 2,99<br>2,91<br>0,98<br>2,75<br>1,11<br>1,24<br>1,88<br>2,67 | 0,13<br>0,11<br>0,15<br>0,09 | $\begin{array}{c c} 0,41 \\ 0,43 \\ 2,96 \\ 1.05 \\ 0,46 \\ 2,79 \\ 1,17 \\ 1,36 \\ \end{array}$ | $\begin{array}{c cccc} 0.49 & 7.21 \\ 0.63 & 6.55 \\ 0.70 & 5.64 \\ 0.40 & 5.10 \\ 0.35 & 4.88 \\ 0.57 & 5.60 \\ 0.56 & 6.80 \\ 0.96 & 6.34 \\ \end{array}$ |

Bemerkt wird noch, daß die Bäume der reinen Species rascher zur Blüte und Ausbildung gelangten, als die durch Kreuzung erzeugten Bastarde, während sich dageson letztere durch kräftigeres Wachstum und reicheren Blätterschmuck auszeichneten. (Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 955, p. 296.)

Eine Beschreibung der Blüten von Chrysanthemum einerariaefolium B. & H., der Stammpflanze des dalmatinischen Insektenpulvers, sowie der von Chrysanthemum roseum (des persischen Insektenpulvers) bringt William Kirkby. Derselbe ist der Ansicht, daß mit Hilfe des Mikroskopes eine jede Verfälschung des Insektenpulvers mit mineralischen

Stoffen, Stärkemehl oder stärkemehlhaltigen Stoffen, Bast- oder Holzgewebe und dergleichen anderen Substanzen mit Leichtigkeit erkannt. werden kann. Die ungeöffneten Blütenköpfe der wild wachsenden Abart von Chrysanthemum cinerariaefolium sollen das wirksamste Insektenpulver liefern. Bei den Strahlenblüten dieser Komposite ist eine untere und obere Oberhautschicht zu erkennen, die Zellen der ersteren, die in großen Mengen in dem dalmatinischen Insektenpulver leicht aufgefunden werden können, sind zu Papillen entwickelt, die in trockenem Zustande seitlich zusammengezogen sind und sich leicht von der Basis der Zellen loslösen. Die einander gegenüberliegenden Seiten dieser Papillen, deren Wandungen fein gestreift sind, schliefsen einen Winkel von 55 oder 60 bis 90° ein. Die Zellen der unteren Oberhautschicht sind länglich und haben gekrümmte Wände. Die Nerven bestehen aus engen Spiraltracheen. Die Zellen der Scheibenblüten sind längliche Parenchymzellen, die gewöhnlich einen einzigen kleinen klinorhombischen Krystall von Calciumoxalat, selten mehrere, enthalten. Zahlreiche kugelige mit Dornen besetzte Pollenkörner können ebenfalls leicht in dem Pulver aufgefunden werden. Sklerotische längliche getüpfelte Zellen und schmale Spiralgefäße bilden das Gewebe der Deckschuppen. Der Diskus besteht aus unregelmäßigen Parenchym- und Gefäßbundeln mit vielen Spiralgefäßen. Ähnlich sind die Blüten von Chrysanthemum roseum gebaut, die Papillen der Strahlenblüten sind größer und manchmal an der Spitze verdickt, ihre Seiten schliefsen einen Winkel von 20 bis 500 ein.

Als geeignetes Fluidum zur mikroskopischen Untersuchung des Insektenpulvers empfiehlt Kirk by eine Mischung aus gleichen Teilen 20 proz. Kalilösung und Glycerin. (Pharm. Journ. and Transact. III. Ser. No. 952, p. 240.)

Zwanzig aus verschiedenen amerikanischen Städten stammende Pfestersorten wurden von James Edgar Stevenson einer physikalischen und chemischen Prüfung unterworfen. Es wurden von jeder Sorte der Feuchtigkeits-, Aschen-, Piperin- und Harzgehalt bestimmt und die Resultate in folgender Tabelle zusammengestellt:

| No.   | Bezugsquelle           | Feuch-<br>tigkeit  | Asche  | Piperin<br>u. Harz   | Bemerkungen                                     |
|---|------------------------|--|--|--|---|
| 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 9 20 | Philadelphia, Drogerie | 9,08<br>10,69<br>10,29<br>11,81<br>11,34<br>12,25<br>11,02<br>10,78<br>9,46<br>10,12<br>10,63<br>10,86<br>9,21<br>9,53<br>10,14<br>9,91<br>9,01<br>12,60 | 4,50<br>5,48<br>5,02<br>4,98<br>5,39<br>7,37<br>5,17<br>4,91<br>5,90<br>5,12<br>4,63<br>4,63<br>4,65<br>4,87<br>5,37<br>6,75<br>7,25<br>8,59 | 7,85<br>6,75<br>6,46<br>6,84<br>6,02<br>4,27<br>4,11<br>5,83<br>5,98<br>6,54<br>6,89<br>7,29<br>6,96<br>7,18<br>7,08<br>6,45<br>3,74<br>3,29 | Rein  Verfälscht  Rein   Verfälscht  Verfälscht |

Ein reiner Pfeffer soll demnach enthalten einen Piperin- und Harzgehalt von mindestens 4,5 Proz., einen Aschengehalt von nicht mehr als 6 Proz.,

sowie einen Feuchtigkeitsgehalt von 9 bis 12 Proz.

Der Feuchtigkeitsgehalt der Substanz wurde durch Austrocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht bestimmt. Zur Bestimmung des Piperinund Harzgehaltes wurden je 10,0 Substanz mit Äther extrahiert und der ätherische Auszug in einem gewogenen Glase verdampft. Je 2,0 Pfeffer im gewogenen Tiegel vorsichtig verascht, ergaben den Aschengehalt. In der Asche konnten Spuren von Eisen nachgewiesen werden.

Natürlich genügt die Bestimmung dieser drei Punkte nicht zum Nachweis der Echtheit einer Pfeffersorte, sondern es ist noch eine genaue mikroskopische Untersuchung unerläßlich. (Americ, Journ, of Pharm.

Vol. 60 No. 10, p. 481.)

Die beiden Catechuhandelssorten, von Acacia Catechu und Uncaria Gambier stammend, hat Henry Trimble mit einander verglichen. Erstere führt im Handel den Namen "Cutch" und ist in den Vereinigten Staaten offizinell; letztere, unter dem Namen "Gambier" bekannt, ist das offizinelle Präparat der britischen Pharmakopöe. Henry Trimble hat eine Reihe von Catechusorten chemisch untersucht und die Resultate der Analysen von je drei dieser beiden Sorten in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt:

|  | Cutch                           | Cutch  | Cutch                        | Gambier                         | Gambier                         | Gambier                       |
|--|---------------------------------|--|------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
|  | Proz.                           | Proz.  | Proz.                        | Proz.                           | Proz.                           | Proz.                         |
| In Äther lösl. Bestandteile absolut. Alkohol lösl. Be- | 33,30                           | 33,65  | 25,60                        | 45,59                           | 36,45                           | 40,20                         |
| standteile   | $22,80 \\ 27,40$                | 22,63 $29,01$                                | 31,78<br>20,05               | 26,80 $10,13$                   | $32,\!28$ $15,\!20$             | 28,25 $16,05$                 |
| Gesamtlöslichkeit                                      | 83,50                           | 85,29  | 77,43                        | 82,52                           | 83,93                           | 84,50                         |
| Catechin   | 2,80<br>31,94                   | 1,70<br>33,54                                | 10,70 $25,50$                | $12,64 \\ 33,34$                | 7,76<br>47,18                   | 19,76<br>45,90                |
| Gesamtwertgehalt                                       | 34,74                           | 35,24  | 36,20                        | 45,98                           | 54,94                           | 65,66                         |
| Schleimstoffe  | 27,40<br>2,29<br>12,50<br>23,07 | $\begin{array}{c} 2.27 \\ 12,20 \end{array}$ | 20,50 $2,10$ $15,36$ $25,84$ | 10,13<br>4,74<br>10,33<br>28,82 | 15,20<br>3,37<br>11,03<br>15,46 | 16,05<br>3,50<br>9,90<br>4,89 |

100,00 100,00 100,00 100,00 100,00 100,00

Während aus den ersten beiden Sorten (Cutch) gar kein und aus der dritten Sorte nur sehr wenig krystallisiertes Catechin erhalten werden konnte, lieferten die wässerigen Lösungen der ätherischen Extrakte der Gambiersorten sehr leicht Catechinkrystalle. Es ist somit den Gambiersorten der Vorzug zu geben, nicht allein ihres größeren Gehaltes au Catechin und Catechugerbsäure wegen, auch die Form, in der sie in den Handel gebracht werden, spricht noch zu ihren Gunsten. Sie werden sorgfältiger getrocknet und können viel leichter und ohne Anwendung

von Wärme in Pulverform gebracht werden, (Pharm. Journ. Transact, III, Ser. No. 956, p. 307.)

Grindelia robusta und Grindelia squarrosa, zwei in den Rocky Mountains vorkommende Kompositen, wurden von Will. Henry Clark untersucht. Die erstere Grindelia-Art ist in Nordamerika offizinell und ist schon von John L. Fischer untersucht und darüber in "the Pharmaceutical Era, Juni 1888", berichtet worden (ref. Archiv 1888, p. 805). Im allgemeinen weichen die Resultate der Untersuchungen Clark's von denen Fischer's nur wenig ab, auffallenderweise konstatiert jedoch Clark die Anwesenheit von Saponin in dem wässerigen Auszug beider Pflanzen, und zwar soll Grindelia robusta 2 Proz., Grindelia squarrosa 0,82 Proz. davon enthalten. Clark hat aus dem wässerigen Extrakt durch Ausschütteln mit Essigäther und Umkrystallisieren aus Chloroform das Saponin als farblose nadelförmige Krystalle erhalten. Dieselben geben aber merkwürdigerweise die dem echten Saponin eigentümliche Reaktion mit Schwelfelsäure nicht, während sie in allen anderen Eigenschaften mit dem echten Saponin übereinstimmen. Sie reagieren schwach sauer, sind von scharfem Geschmack, reizen den Schlund, werden durch Barytwasser gefällt und geben mit Alkalien krystallisierende Verbindungen. Clark vermutet, daß dieselben das wirksame Prinzip der Pflanze ausmachen und nennt sie Grindelin. Sie dürfen nicht verwechselt werden mit dem Körper, den Fischer aus Grindelia robusta abgeschieden und mit Grindelin bezeichnet hat. Derselbe besitzt die Eigenschaften eines Alkaloids, während Clark's Grindelin, das Saponin, ein Glykosid darstellt. Ein Alkaloid konnte von Clark in der Pflanze nicht aufgefunden werden. (Amer. Journ. of Pharm. rol. 60, p. 433.) J. Sch.

#### C. Bücherschau.

Tabellarische Übersicht der künstlichen organischen Farbstoffe von Gustav Schultz und Paul Julius. Berlin 1888. R. Gaertner's

Verlagshandlung, Hermann Heyfelder.

Ein vorzüglich ausgestatteter Quartband von stark 80 Seiten, von den Verfassern A. W. Hofmann zum 70. Geburtstage gewidmet, bietet in Tabellenform eine übersichtliche, systematische Zusammenstellung aller derjenigen künstlichen organischen Farbstoffe, welche in den Handel kommen bezw. lange in den Handel kamen oder in geschichtlicher Hinsicht bemerkenswert sind. Hinsichtlich der systematischen Anordnung bringen die Verfasser zunächst die Nitroso-, dann die Nitro-, Azony-, Azo- und Hydrazofarbstoffe. Ihnen folgen die Di- und Triphenylmethanfarbstoffe, welche letzteren nächst den Azofarbstoffen die umfangreichste Klasse bilden, darauf die Anthracenfarbstoffe, Indophenole und Oxazine. Diesen schließen sich an die Thioninfarbstoffe, die Eurhodine, Safranine und Induline und Nigrosine, während das künstliche Indigo mit seinem Ursprungspräparat, der Propiolsäure, allein den Inhalt einer Tabelle ausmacht. Den Schluß bilden die Chinolin- und Acridinfarbstoffe, sowie ein "Anhang" von 4 unter keiner der übrigen Gruppen unterzubringenden Farbstoffen, unter diesen das Murexid.

. Die Tabellen selbst sind in acht Spalten geteilt. Von diesen enthält die erste die Handelsnamen und benennt zugleich die Fabrik, welche die betreffende Marke führt. Die zweite Spalte gibt die wissenschaftliche Bezeichnung, die dritte die empirische und die vierte die Konstitutionsformel. In der fünften Spalte wird die Darstellungsweise kurz angegeben, während die sechste das Entdeckungsiahr und die siebente den Entdecker nennt und Litteraturangaben macht. Die achte und letzte Spalte beschreibt das Aussehen des Farbstoffes, seine wichtigsten Reaktionen und seine Anwendung. Die Tabellen umfassen 278 verschiedene Farbstoffe und gewähren einen hochinteressanten Überblick über ein Gebiet, auf welchem die deutsche Industrie den Weltmarkt ohne ebenbürtigen Gegner beherrscht, da sie unausgesetzt bemüht gewesen ist, in allerengster Fühlung mit der Wissenschaft zu bleiben und alle Forschungen der letzteren sofort sich dienstbar zu machen. Ein beredtes Zeugnis dafür bieten diese Tabellen auf jeder Seite, die wir aufschlagen mögen, finden wir neben anerkannten Technikern und Fabrikanten die Namen unserer berühmtesten Professoren der Chemie. Es war deshalb ein guter Gedanke der Verfasser, ihr Werk einem Manne zu widmen, dessen Name unauslöschlich verknüpft ist mit der Teerfarbenindustrie.

Geseke.

Dr. Carl Jehn.

Die Teerfarben mit besonderer Rücksicht auf Schädlichkeit und Gesetzgebung hygienisch- und forensisch-chemisch untersucht von Dr. Th. Weyl. Berlin 1889. Verlag von August Hirschwald.

Verfasser hat sich die dankenswerte Aufgabe gestellt, die Teerfarben des Handels auf ihre Schädlichkeit zu untersuchen. Bekanntlich werden in der Litteratur nicht wenige Fälle von angeblichen Vergiftungen durch Anilinfarben - Anilinfarben im weiteren Sinne als Teerfarben genommen — aufgeführt, jedoch nur hinsichtlich sehr weniger Fälle ist als festgestellt zu betrachten, ob die Vergiftungserscheinungen durch die Farben selbst oder durch Verureinigungen derselben. z. B. durch Arsen. hervorgerufen wurden. Diese Vergiftungsfälle haben jedoch veranlafst, daß sich die Gesetzgebung mit der Sache befaßt hat und daß Gesetze über die Anwendung von Farben bei der Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln, sowie von Gebrauchsgegenständen erlassen worden sind. Diese Gesetzgebung ist in den verschiedenen großen Kulturstaaten in der verschiedensten Weise gehandhabt worden. Beispielsweise zählt Österreich alle zum Färben von Nahrungsmitteln benutzbaren Stoffe auf und verbietet jede andere "wie immer Namen habende" Farbe. Frankreich benennt im Gesetze neben den schädlichen und verbotenen auch die unschädlichen und daher erlaubten Farben. Das deutsche Gesetz verbietet die Anwendung gewisser, namentlich aufgeführter Farben und gestattet daher die Benutzung aller übrigen, deren Namen im Gesetze fehlen. Die chemische Technik bringt aber neue Farben in Masse auf den Markt und alle diese, sie mögen geartet sein wie sie wollen, können gesetzlich verwandt werden.

Man muß dem Verfasser unbedingt Recht geben, wenn er verlangt, daß hier Wandel geschafft werden muß. Es könnte entweder die Benutzung aller Teerfarben bei der Heerstellung von Nahrungs- und Genußmitteln untersagt werden, oder es könnte eine Kommission von Medizinern und Chemikern die für jenen Zweck tauglichen und nicht tauglichen Farbstoffe von Zeit zu Zeit feststellen, worauf dann der Bundesrat entsprechende Verordnungen zu erlassen hätte. Ein allgemeines deutsches Reichsgiftgesetz, welches auch im Interesse der Pharmacie dringend herbeizuwünschen ist, dürfte zweifellos zur

Regelung dieser Fragen durchaus notwendig sein.

Durch seine eingehenden, durch Tierversuche unterstützten, Untersuchungen unterbreitet Weyl einer solchen Gesetzgebung ein sehr wertvolles Material. In der vorliegenden I. Lieferung, welche etwa 80 Seiten umfaßt und von Prof. Eugen Sell, dem bekannten Mitgliede des Reichsgesundheitsamtes, bevorwortet ist, bringt der Verfasser im "allgemeinen Teil" zunächst Angaben über die Herstellung, Einteilung, Erkennung u.s. w. der Teerfarben, über die einschlägige Gesetzgebung, über die Aufgaben und die Methodik der Untersuchung, um dann im "speziellen Teile" die einzelnen Teerfarben nach ihren Gruppen geordnet zu behandeln. In dieser Lieferung werden die Nitroso- und Nitrofarbstoffe durchforscht. Es sei erwähnt, daß die zu ersterer Klasse gehörigen Dinitroresorcin (Resorcingrün, Elsafsgrün oder Solidgrün) und Naphtolgrün B sich vom Magen aus ungiftig, dagegen bei subcutaner Darreichung giftig erwiesen. Über die Nitrofarbstoffe ist zu bemerken, daß nur die sulfurierten Nitrofarbstoffe Naphtolgelb und Brillantgelb ungiftig und zum Färben von Nahrungs- und Genußmitteln benutzbar sind, während Pikrins äure, Dinitrokresol (Safransurrogat) und Martiusgelb als giftig, Aurantia als verdächtig bezeichnet werden müssen.

Weyl's Werk, dem bester Fortgang zu wünschen ist, füllt eine wirkliche Lücke aus, da die bisherigen Angaben zerstreut vorliegen und wenig kritisch gesichtet erscheinen, während hier das ganze Gebiet

methodisch durchgearbeitet wird.

Geseke.

Dr. Carl Jehn.

Die gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften in Nahrungsmitteln, Luftgemischen, Speiseresten, Körperteilen etc., von Dr. Georg Dragendorff, ordentl. Professor der Pharmacie an der Universität Dorpat, mit in den Text gedruckten Holzschnitten. Dritte, völlig umgearbeitete, Auflage. Göttingen, Vandenhoeck und Ruprecht's Verlag. 1888.

In dem vorliegenden, nunmehr in dritter Auflage erschienenen Werke bringt der Verfasser, welcher auf diesem Gebiete als Autorität allgemein bekannt und anerkannt ist, nicht etwa einen systematischen Gang, den man in allen Fällen zu befolgen hätte. Er zählt vielmehr die verschiedenen Methoden auf, hebt ihre schwachen und starken Seiten hervor, vergleicht die gewonnenen Resultate und fügt einen so reichen Schatz eigener Erfahrungen geeigneten Ortes an, daß der denkende Arbeiter stets leicht in den Stand gesetzt ist, das für einen Fall Passendste heraussuchen zu können.

In der zwölf Seiten umfassenden Einleitung des Werkes gibt der Verfasser zunächst die allgemeinen Regeln, welche bei gerichtlichchemischen Untersuchungen in Betracht kommen, sowohl hinsichtlich der Untersuchungsobjekte, ihrer Versendung und Aufbewahrung, des Protokolls und des corpus delicti etc. etc., wie auch hinsichtlich der Fragen, die der chemische Experte beantworten kann, und der Auswahl der für die gerichtlich-chemische Analyse zu empfehlenden Abscheidungs-

methoden der Gifte.

Der etwa 540 Seiten starke spezielle Teil befaßt sich zunächst mit den Vorproben, welche anzustellen sind, und geht dann über zu dem "Verfahren, die einzelnen Gifte abzuscheiden und zu erkennen". Dieselben scheidet der Verfasser in: 1. Gifte, welche durch Destillation aus dem Untersuchungsobjekte abgeschieden werden; 2. Alkaloide und organische Gifte, welche durch Ausschütteln gewonnen werden — welcher Abteilung als Anhang eine Anleitung zur Auffindung der Bitterstoffe als Bierbeimengungen und zum Nachweise des Mutterkorns im Brote beigegeben ist —; 3. Gifte aus der Zahl der schweren Metalle.

Auf die einzelnen Abteilungen, die mit unendlicher Sorgfalt hinsichtlich aller darin behandelten Stoffe durchgeführt sind, näher einzugehen, würde den uns zu Gebote stehenden Raum bei weitem überschreiten; denn die Ausführung ist eine solche, daß eine Hervorhebung einzelner kürzerer Abschnitte mit demselben Rechte auf eine ganze Reihe von anderen ausgedehnt werden müßte. Es sei deshalb kurz erwähnt, daß die zweite Abteilung, welche die Abscheidung und Erkennung der einzelnen Alkaloide lehrt, ein ganz enormes Material enthält, welches der Verfasser mit seinen Schülern durch einschlägige Arbeiten im Dorpater Universitätslaboratorium geschaffen hat.

Möge das vorzügliche Werk, besonders auch in pharmaceutischen Kreisen. denen Prof. Dragendorff als Fachgenosse und Lehrer der Pharmacie nahesteht, die Verbreitung finden, welche es seinem Werte

entsprechend fordern darf,

Geseke.

Dr. Carl Jehn.

Handbuch der praktischen Pharmacie von Beckurts und Hirsch.

Verlag von Enke, Stuttgart 1888.

Rasch eilt dieses gediegene Werk seinem Abschluß entgegen. Heute liegt die elfte Lieferung der zweiten Hälfte vor. Sie beginnt mit einer ausführlichen allgemeinen Besprechung der fetten öle und ihrer Prüfungsmethoden, deren ja gerade die jüngste Zeit wieder mehrere sehr brauchbare neue gebracht oder weiter ausgebildet hat. Die Gesamtzahl der hier anschließend aufgenommenen einzelnen ätherischen und fetten öle beläuft sich auf 84. Stets sind die wichtigsten Reaktionen beigefügt, bei den fetten ölen außer Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt der öle und ihres Fettsäuregemenges auch die sogenannte Jodzahl und Verseifungszahl, zu deren Bestimmung in dem vorausgeschickten allgemeinen Teil die nötige Anweisung gegeben wird. Kurzum, man ist überall mit diesem Buche gut beraten und es führt seine Bezeichnung als Handbuch der praktischen Pharmacie wahrlich nicht mit Unrecht. Immer und immer wieder fällt die ungewöhnliche Befähigung der Verfasser auf, mit wenig Worten viel und alles nötige zu sagen, was besonders dort, wo die Bereitungsweisen im einzelnen angegeben werden, den Benutzern dieses Werkes sehr zu statten kommen dürfte.

Die schwierige Materie des Opiums und seiner Untersuchung ist auf wenigen Seiten in geradezu mustergiltiger Weise behandelt. Nicht geringeres Lob verdienen die den einzelnen Pulvern und Pillen vorausgeschickten allgemeinen Abschnitte. Man möchte dieselben sofort ein zweites Mal durchlesen. Dass bei der Aufnahme der einzelnen Artikel in der Auswahl nicht einseitig zu Werke gegangen, sondern den realen Bedürfnissen, welche mit altem und neuem zu rechnen haben, Rücksicht getragen wurde, zeigen die Abschnitte Oxygenium, Pancreatinum, Papainum, Paraldehydum, Pasta Cacao, Peptonum, Phenacetinum, Phosphorus amorphus, Pyridinum, Pumea, Pulvis haemostaticus, Pyroxylinum. Gerade dieses letztere ist wieder ungemein glücklich behandelt, so daß man das Wesentliche rasch überblickt, über die Wahl der zu benutzenden Darstellungsmethode kaum im Zweifel bleibt und sich über das, was bei diesem Präparat von Land zu Land wechselt, mit einem Blick orientiert. Von den die vorliegende Lieferung abschliefsenden Wurzeln haben noch einige wenige in derselben Platz gefunden. Bis zum Sommer dürfte das schöne Werk abgeschlossen vorliegen und jeder pharmaceutischen Bibliothek nicht nur zum Schmuck, sondern noch weit mehr dem Besitzer Vulpius. zum Vorteil gereichen.

## Präparate der Firma J. Paul Liebe in Dresden:

\*\*\*\*\*\*\*\*

12 mal prämiirt — etablirt 1864 (fabrikmässig umgest. 1866).

## liebe's Walzachtes Extract

- a) CONCENTITIES, in bekannter unübertroffener Qualität,
- b) mit activer Diastase.
- M.-E.-Pulver, schaumig porös, hoch-aromatisch, mit intensiver Schleimlösungskraft.
- M.-F.-Bollbolls, durchsichtig und haltbar, in Dosen wie Beuteln gleich beliebt.
- M.-E.-Verbildligell' mit Chinin, Eisen, Hopfen, Jod, Kalk, Leberthran, Pancreatin, Papayotin, Pepsin, Lipanin u.s.w.

#### Nahrungsmittel in löslicher Form: Liebe-Liebig's Suppenextract.

Leguminose in löslicher Form, als: 1. lösliches Pflanzeneiweiss-Suppenmehl, 1879 in Sydney mit I. Preise bedacht.

Leguminosen-Chocolade und Cacao, hochfeine Diäten.

Pensilwell, schnellwirkende, daher bevorzugte Essenz aus Kalbsmagensaft, mit Cabinet wein.

Sagradawell, Fluidextract der entbitterten Cascara sagrada mittelstDessertweins, in Stärke frischer Droge entsprechend, ein reizlos wirkendes Abführmittel, das in kleineren Dosen die Verdauung regelt. [\*]

Bezug durch die Drogerien en gros oder ab Fabrik.

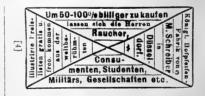
# Cognac.

Echter hochfeiner Cognac wird in Fässchen von 20 Liter an ganz billig abgegeben. Zwei Literflaschen zur Probe werden mit 5 Mark berechnet, zwölf Literflaschen 27 Mark incl. Packung franco durch H. Leisten, Moers a. Rh. [\*]

## Herbarien,

250 Pflanzen, officinelle, u. d. Verwechselung offerirt in musterhafter Ausstattung zu 18 Mark franco

Pharmacieschule Finstingen.



Die

#### Korkenfabrik

vor

## Friedr. Woldem. Anhalt,

Königl. Hoflieferant,

DRESDEN, am See 40,

empfiehlt als Specialität exact mit Maschinen geschnittene

#### Medicinkorke

zu civilen Preisen, unter Zusicherung streng solider Bedienung. [\*] 

# Filtrirpapier

vorzügl. Qualität offerirt billigst und stehen Muster zu Diensten.

Wenderoth,

# Prof. Sommerbrodt's Kreosotcapseln

Engros.

gegen Lungentuberkulose empfohlen.

[5]

Capsulae gelatinosae elasticae et durae

Perles gelatineuses

empfiehlt

Berliner Capsules-Fabrik,

Berlin C., Spandauerstr. 76.

Älteste deutsche Capsules-Fabrik, gegründet 1835.

Ausstellungen 1888: Melbourne — Barcelona — Brüssel.

### Dialytisches Injections - Ergotin,

Bad Neuenahr: E. Bombelon.

Würzburg: L. Oberhäuser. Augsburg: A. Hornstein. München: M. Hiendlmaier. Wien: C. Haubner.

Strassburg, Els.: Henn & Kittler. Berlin: C. Kaufmann.

Basel: A. Huber.

Dresden: Gebr. Stresemann. Freiburg, Baden: E. Kopp.

#### Extr. Filicis Ph. G. H. Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders, Blankenburg a/Harz.

### Wo herrscht Keuchhusten?



Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert Dr. Schmidt-Achert. Apotheker

in Edenkoben.

### Verbandflanelle.

68 cm breit, pr. Meter von 65 Pfg. an.

Verbandgaze,

98/118 cm br., p.Stück (40m) v.M. 5 an.

#### Cambric und Callico.

= Proben und Preisliste franko. = MICHAEL BAER, Wiesbaden.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

## ARCHIV DER PHARMACIE.

#### Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XVI. Jahrgang, Bd. 227, Hft. 2. (3. Reihe, Bd. 27, Hft. 2.)

#### Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin.

Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

#### Inhalt:

G. Marpmann, Die bakteriologischen Arbeiten in der Apotheke . . 49

A. Originalmitteilungen.

| Dr. Joseph Klein, Über den Nac<br>dimercuriammoniumjodid   | 73   |
|--|--|
| Dr. Joseph Klein, Über die Empt<br>mittels Wasserstoffsuperoxyd.   | indlichkeit des Mangannachweises   |
| B. Monat   | sbericht.  |
| Seite .  | Maria de la Serie de Serie Serie   |
| Fr. Rüdorff, Üb. Verbindungen<br>des Arsentrioxydes mit Jod-<br>und Bromnatrium 79   | Alfred Jaquet u. Zinoffsky,<br>Elementaranalyse des Pferde-<br>und Hundeblut-Hämoglobins. 84   |
| Fr. Rüdorff, Über die Bestimmung des Kupfers auf elektrolytischem Wege80 A. Einhorn, Über Cocaïn80 C. Liebermann u. F. Giesel,                                       | M. Jaffe und Dr. med. Paul<br>Hilbert, Über Acetanilid und<br>Acettoluid und ihr Verhalten<br>im tierischen Stoffwechsel 84<br>G. Tammann, Über das Vor- |
| Neue technische Bereitungsart<br>u. teilweise Synthese d. Cocaïns 80<br>F. Krafft u. J. Göttig, Hoch-<br>molekulare Benzolderivate 81<br>J. Wiernick, Die Einwirkung | kommen des Fluors im Organismus  |
| von Schwefelkohlenstoff auf<br>Dimethylanilin 81   | Grimbert, Nachw. von Urobilin<br>im Harn   |
| G. Lunge, Zur Theorie des Blei-<br>kammerprozesses 81<br>Emil Petersen, Fluorverbin-   | Bellamy, Der Eintlufs des<br>Lichtes auf Lackmuslösungen 92  |
| dungen des Vanadiums 82<br>H. Schreiber, Über Berberin   | Lanquepin, Eine desoxydier.<br>Wirkung der Kälte 93  |
| und Hydroberberin 82<br>Fritz Cahen, Über das Re-  | Denigès, Die Einwirkung alkal.<br>Natriumhypobromitlösung93  |
| duktionsvermögen d. Bakterien 83<br>Franz Mittelbach, Über das<br>Vorkommen der Harnsäure im   | Victor Planchon, Der Nach-<br>weis v. Margarin in d. Butter 93<br>Lagorge, Kochenillefärbung in  |
| Harne der Herbivoren 83  | Nahrungsmitteln94  |

Seite.

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2 –3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18  $\mathcal{M}$ 

Alle Beiträge für das "Archiv" sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstraße No. 3/4, einzusenden.

## Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des "Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

## von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämtlicher Gefäße u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

#### Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäße.

Spezialität: Emrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

# Filtrirpapier

vorzügl. Qualität offerirt billigst und stehen Muster zu Diensten.

Georg Wenderoth, Cassel.

## ARCHIV DER PHARMACIE.

27. Band, 2. Heft.

### A. Originalmitteilungen.

#### Die bakteriologischen Arbeiten in der Apotheke.

Von G. Marpmann, Apotheker in Groß-Neuhausen.

Für die Wichtigkeit der Bakteriologie und für den Wert der bakteriologischen Analyse geben die letzten zwanzig Jahre der medizinischen Forschung am besten Zeugnis. Man kann ja die Jahre von 1870 ab die Zeit der Bakterien nennen, da diese ein hervorragendes Interesse der gesamten Naturforschung hervorriefen und auch die wissenschaftliche Litteratur beherrschten.

Dies sind Thatsachen, über die niemand im Zweisel sein wird. Wenn man die Erfolge der Antisepsis, den Nachweis der Krankheitsursachen u. s. w. erwägt, so ergibt sich von selbst die ungeheure Wichtigkeit, welche diese bakteriologischen Arbeiten für das allgemeine Volkswohl besitzen; man wird zugeben müssen, daß keine wissenschaftliche Disciplin von ähnlichen Einflüssen auf Theorie und Praxis nicht nur der Medizin, sondern der ganzen Naturforschung gewesen ist.

Für diese bakteriologischen Arbeiten haben wir in Deutschland in erster Linie das Koch'sche hygienische Institut in Berlin und die hygienischen Laboratorien an den verschiedenen Universitäten. Wir wissen, daß gerade in Deutschland die epochemachenden Entdeckungen gemacht sind, und daß diese erwähnten Anstalten von allen Nationen beschickt werden, daß fast alle Leiter außerdeutscher bakteriologischer Institute ihre Studien in Deutschland gemacht haben. Wenn nun diese Institute solche bedeutenden Leistungen hervorbringen, so müßte doch jedes Bedürfnis der Wissenschaft befriedigt werden, und es wäre vielleicht überflüssig, daß sich Privatpersonen respektive Apotheker mit Bakterienuntersuchungen befaßten. Man könnte also von vornherein diese Analysen aus den Apotheken verbannen, aus dem Grunde, weil dafür kein wissenschaftliches Bedürfnis vorhanden wäre.

Neben diesem Grunde wird noch angeführt, dass zu den bakteriologischen Arbeiten eine ganz besondere technische Fertigkeit neben der wissenschaftlichen Kenntnis, und vor allem ein sehr kostbarer Hilfsapparat erforderlich sei, daß also kurz diese Arbeiten nicht in die Apotheke gehörten und daß die meisten Apotheker nicht im Stande wären, die Arbeiten zu übernehmen.

Aber alle diese Behauptungen sind falsch, weil sie erstens von ganz falschen Voraussetzungen ausgehen, und zweitens auf die wissenschaftliche Befähigung des deutschen Apothekers durchaus nicht passen. Wenn vorausgesetzt wird, daß die hygienischen Anstalten für die bakteriologischen Arbeiten speziell eingerichtet sind und dem wissenschaftlichen Bedürfnis genügen, so ist dies ganz entschieden richtig. aber es ist falsch, wenn man das praktische Bedürfnis mit diesen Instituten decken will - wenn also jede einfache mikroskopische Sputumuntersuchung etc. durch ein Universitätsinstitut gemacht werden soll. Es ist ein großer Unterschied zwischen dem wissenschaftlichen und dem praktischen Bedürfnis. Ebensowenig wie die wissenschaftlich-chemischen Untersuchungen, wie Äquivalent, Molekulargewicht, Dampfdichtebestimmungen, Untersuchungen über theoretische Hypothesen, in das direkte Arbeitsgebiet der Apotheke gehören, ebensowenig kann man die wissenschaftlich-bakteriologischen Arbeiten dahin rechnen. Dagegen gehören doch die einfachen Analysen von Genuss- und Verbrauchsgegenständen, Lebensmittelverfälschungen, quantitative Eiweifs- und Zuckerbestimmungen entschieden ebensogut zu dem täglichen Arbeitsgebiet des Apothekers, als die Rezeptur- und Defekturgeschäfte. Das sind die praktischen Ergebnisse der Universitäts- etc. Laboratorien, welche hier fürs tägliche Leben verwertet werden, und hierher gehören auch die praktischen Ergebnisse, welche im Spezialfache der Bakteriologie unsere ersten Forscher und unsere hygienischen Institute erkämpft haben, die also zur Zeit Allgemeingut der praktischen Naturforscher, Chemiker, Ärzte und Apotheker geworden sind. Durch die chemischen Untersuchungen unterstützt der Apotheker die Diagnose und die therapeutische Behandlung des Arztes. Der beschäftigte praktische Arzt hat niemals Zeit und Muße dazu, quantitative chemische Bestimmungen selbst vorzunehmen, und schickt die Untersuchungsobjekte immer in die Apotheke, der Arzt beschränkt sich höchstens darauf, gewöhnliche qualitative Eiweisreaktionen, vielleicht noch Zuckerreaktionen vor-Derjenige Arzt, welcher die Zeit hat, auch den Zucker zunehmen.

quantitativ zu bestimmen, ja — der wird eben keine Praxis haben. Mit den mikroskopisch-bakteriologischen Untersuchungen ist dieses Verhältnis noch hervortretender, weil letztere Untersuchungen in der Regel noch mehr Zeit beanspruchen. Man kann behaupten, daß alle Arzte, die für chemische, mikroskopische, bakteriologische Untersuchungen Zeit haben, diese nur ihrer geringen Praxis verdanken; für solche Ärzte hat selbstverständlich der Apotheker wenig Interesse, dagegen wird der Apotheker den tüchtig beschäftigten Arzt immer sehr gern unterstützen, denn gerade hier nützt er der Menschheit und dem Volkswohl.

Wenn die qualitative chemische Untersuchung über die Krankheit selbst Aufschluß gibt, so hat die quantitative Analyse den Verlauf der Krankheit nachzuweisen. Diese letztere Frage ist ja für den Arzt am wichtigsten, er muß wissen, ob ein pathologischer Prozeß, eine Degeneration, eine Eiterung etc. fortschreitet, ob er stillsteht oder ob er rückgängig ist; durch diese Angaben wird die therapeutische Behandlung gesichert. Diese rein chemischen Untersuchungen sind in den letzten Jahren vielfach erweitert und durch neue Reaktionen bereichert, jedoch nicht in dem Grade, wie die mikroskopischen Prüfungen. Die mikroskopische Prüfung von Harn, Auswurf, Eitersekreten, Blut etc. begründet eine ganz neue Diagnostik. Zum Beweise für die Wichtigkeit dieser Untersuchungen führe ich folgenden Fall an:

Eine Frau litt an Nierenentzündung; von drei verschiedenen Arzten war auf chronische Nephritis und auf Tuberkulose geschlossen. Es war im Jahre 1882, als mir der Harn zur Untersuchung gebracht wurde. Ungefähr 14 Tage lang untersuchte ich täglich auf Tuberkelbazillen und verzeichnete den mikroskopischen Befund.

Während der ganzen Untersuchungszeit konnten keine Tuberkelbazillen nachgewiesen werden, dagegen ließ die Anwesenheit von Blutkörperchen, Eiterkörperchen, Fasern, Schläuchen und Detritusmassen auf eine Pyclonephritis schließen. Durch diesen Befund wurde der Weg der Heilung sofort vorgezeichnet; während eine gewöhnliche Nephritis der inneren Medikamentation weichen konnte und eine Nierenexstirpation nicht bedingte, die Tuberkulose eine solche als nutzlos ausschloß, wurde die Nierenexstirpation durch den mikroskopischen Nachweis als der einzig mögliche Weg einer Heilung erkannt. Es wurde in der That der Frau die eine Niere ausgeschnitten, der Verlauf der Heilung durch tägliche mikroskopische Untersuchung verfolgt, und diese Heilung verlief

so günstig, daß nach kurzer Zeit die Frau aus dem Krankenhause in ihre Privatwohnung entlassen werden konnte.

Ohne die mikroskopische Analyse wäre vielleicht eine Operation gar nicht oder zu spät gemacht, und die Frau war verloren.

In den letzten Jahren wurden mir aus den verschiedensten Gegenden Sputa zum Untersuchen auf Tuberkelbazillen übersandt. Jede Untersuchung wird mit 3 bis 5 Mark berechnet; wenn demnach der Apotheker sich ein Bakterienmikroskop für ca. 150 Mark anschafft, so ist dasselbe durch 30 bis 40 Untersuchungen bezahlt. Sollte sich der eine oder andere in den Arbeiten noch nicht sicher fühlen, so kann immer noch eine Kontrollbestimmung durch einen Gewährsmann gemacht werden. Man bringt das Sputum in eine Pulverkapsel aus Pergamentpapier, läßt dieses 1 bis 2 Tage eintrocknen und verschickt per Brief. Am Ort der Untersuchung wird dann die angetrocknete Stelle mit dem Papier ausgeschnitten, in Wasser aufgeweicht und wie frisches Sputum behandelt. Durch diese Untersuchungen wird mancher Schwindsuchtskandidat sein Leben verlängert haben, wenn derselbe zur rechten Zeit seine Krankheit gewürdigt hat und in die richtige Behandlung gekommen ist.

Durch das Auffinden der Tuberkelbazillen ist natürlich die Diagnose der Schwindsucht bedingt, aber durch das Fehlen derselben in einem Präparat ist die Tuberkulose nicht ausgeschlossen, denn die Bazillen können sich an bestimmten Punkten der Sputa angehäuft haben und können auch nur periodisch mit dem Sputum ausgeschieden werden. Man wird also bei negativem Befund die Untersuchungen in den folgenden Tagen wiederholen müssen.

Auch über Pneumonie, Lungenödem, Bronchitis in den verschiedenen Formen vermag die mikroskopische Untersuchung oft sicheren Aufschluß-zu geben.

Die Tuberkelbazillen findet man in allen Tuberkelherden und in den Sekreten etc., welche diesen Herden entstammen. Nicht nur die Sputa, sondern Fäces, Harn, Blut, Mageninhalt u. s. w. wurden auf diese Pilze untersucht und gaben immer eine bestimmte Diagnose, wenn der Befund positiv ausfiel. Aus diesen Andeutungen geht hervor, daß der Nachweis von Tuberkelbazillen zu den wichtigsten diagnostischen Hilfsmitteln für den praktischen Arzt zu rechnen ist.

Eine Krankheit, welche in Bezug auf den bösen Verlauf der Tuberkulose gleichgestellt und vielleicht jetzt noch oft genug in einigen Formen mit dieser verwechselt wird, ist der Krebs. Bekanntlich sind die Krebsbazillen bis heute noch nicht mit der notwendigen Sicherheit nachgewiesen, welche man über einen pathogenen Organismus verlangen muß. Dagegen ist der Nachweis der Krebszellen durch das Mikroskop nicht schwierig, wenn das Krebsgewebe direkt vorliegt; wenn aber ein innerer Organkrebs besteht, ein Magen-, Nieren-, Leber-, Blasen- etc. Krebs, wenn die Krebszellen durch die erbrochenen Massen, durch Blutungen bei Magenkrebs oder durch Sekrete und Exkrete abgehen, so ist der mikroskopische Nachweis von Krebszellen oft unmöglich. Jedenfalls ist es in diesen Fällen nur ein günstiger Zufall, wenn gerade in den untersuchten Objekten deutliche Krebszellen zu sehen sind. Aber durch den Nachweis von Tuberkelbazillen in solchen Prozessen gewinnt die Sicherheit der ärztlichen Behandlung, denn durch diesen Nachweis sind tuberkulose Zersetzungsprozesse immer und überall sicher charakterisiert.

Bezüglich des Krebses bemerke ich noch, daß die Möglichkeit der Carcinombildung durch Spaltpilze sehr gering ist. Nach Cohnheim entsteht der Krebs durch eine Epithelneubildung, welche durch embryonale Entwickelungszustände bedingt ist. Dadurch gelangt ein einzelnes Gewebe zu solcher abnormen Entwickelung, daß hierdurch alle anderen Gewebe durchbrochen und vernichtet werden. Ein solcher Zustand kommt bei mykologischen Prozessen überhaupt nicht vor, denn durch das Wachstum der spezifischen Spaltpilze entstehen zuweilen Zell- und Gewebswucherungen, die nicht über den Rahmen der durch Entzündungen entstehenden Neubildungen hinausgehen, dagegen findet immer ein Zerfall, eine Nekrose, eine Vereiterung oder Verjauchung der Gewebszellen statt, wenn pathologische Mykosen vor sich gehen. Ein Neubildungsbazillus würde einzig in seiner Art dastehen und in seinen Eigenschaften von den bekannten pathogenen Spaltpilzen vollständig abweichen.

Wenn der Nachweis von Krebszellen gelingt, so ist dem Arzt ein ganz wesentlicher Dienst geleistet, und dieser Nachweis muß immer gelingen, wo die Proben den Gewebswucherungen direkt entnommen sind. Die willig abgestoßenen Gewebsteile sind meistens so zersetzt, daß die Formelemente nicht mehr zu erkennen sind. Gelingt es dagegen, in solchen Massen die Tuberkelbazillen nachzuweisen, so ist dem Arzt wiederum ein sehr großer Dienst geleistet.

Auf alle Fälle sind diese Untersuchungen von höchster Wichtigkeit und direktem Einfluss für die Behandlung der Patienten. Aber auch hier begegnen wir der Erscheinung, dass ein beschäftigter Arzt unmöglich

Zeit für solche Untersuchungen haben kann und daß als nächster Hilfsarbeiter wiederum der Apotheker da sein muß.

Auch das Blut gehört zu unseren Untersuchungsobjekten. Gesunde Menschen und Tiere haben ein Blut von ganz bestimmter Eigenschaft und konstanter Zusammensetzung. Bei gewissen Krankheiten verändert sich das Blut entweder in seiner Zusammensetzung oder durch die Gegenwart fremder Bestandteile: Blutzellen, Blutplättchen, Spaltpilze etc.

Diese Veränderungen geben wiederum bestimmte Merkmale zur Erkennung der Krankheit oder zur Erkennung des ursächlichen Zusammenhanges. Es kommt vor, dass sich die Zahl der roten Blutkörperchen vermindert, und da ist es von größtem Interesse, die Zahl der roten Blutzellen zu bestimmen, denn es ist bekannt, dass die Lebensfunktionen von der Menge und Aktivität dieser Blutzellen abhängen.

Dann können diese Zellen ihre Größe und Gestalt verändern und auch Zellkerne und Fremdkörper eingeschlossen enthalten. Die kernhaltigen roten Blutkörperchen finden sich normal im Knochenmark und in der Milz. Sie sind also ein sehr wichtiges Diagnostikon für Knochenmark- oder Milzkrankheiten. Bis jetzt sind diese Zellen in einigen Fällen von Leukämie durch Erb, Klebs, Böttcher und andere gefunden.

Bei Knochenmarkleiden finden sich neben diesen Blutkörperchen besondere große Zellen mit großen Kernen, die große Ähnlichkeit mit bestimmten Zellen des Knochenmarks haben und vielleicht diesem ent-Auch die Hämoglobinmenge des Blutes kann vermindert sein, wenn entweder die roten Blutzellen an sich blafs und hämoglobinarm oder wenn die weißen Blutzellen der Leukocyten vermehrt sind. Diese weißen Blutzellen nehmen nach jeder Mahlzeit zu, finden sich sowohl absolut als relativ zur Zahl der roten Blutkörperchen bei Fieber, bei Alkoholikern und pathologisch bei Anämie, Leukocythose und Chlorose stark vermehrt.

In der Norm verhalten sich die weißen zu den roten Blutzellen wie 1:300 oder noch weniger. Bei den erwähnten Krankheiten kommt ein Verhältnis von 1:50 vor. Bei den Fällen von Leukämie, die absolut tödlich verlaufen, übertreffen die weißen Blutzellen die roten an Zahl.

diesen Leukocyten hat Ehrlich verschiedene Protoplasmakörnungen nachgewiesen, die für die Diagnose von hoher Bedeutung geworden sind. Ehrlich unterscheidet 5 verschiedene Körnungen, welche konstante Differenzen bei der Färbung mit verschiedenen Farbstofflösungen aufweisen. Die Größe der roten Blutkörperchen kann von der Norm abweichen. Man findet bei Krankheiten häufig sehr kleine rote Blutzellen, oft nur von halber Größe der normalen, und auch wieder sehr große, welche die normalen um den doppelten Durchmesser überragen.

So wichtig diese Merkmale für diagnostische Zwecke sind, so haben doch die folgenden Zustände das höchste Interesse, weil da wieder auf den ersten Blick ins Mikroskop die Krankheit erkannt wird. Die Gegenwart pathogener Spaltpilze stellt die Diagnose mit unrüttelbarer Sicherheit fest. Im Blute der Menschen findet man nur bei 2 Krankheiten immer die spezifischen Pilze, bei Rückfalltyphus und bei Milzbrand.

Das Febris recurrens tritt bekanntlich epidemisch auf und ist immer an der Gegenwart der Obermeyer'schen Spirillen im Blut nachzuweisen. Wie schön ist es für den Arzt, wenn er sofort die richtige Diagnose durch einfache mikroskopische Untersuchung gesichert bekommt, und wie wichtig für die Behandlung, wenn auch die Anfangsstadien durch diese Untersuchung erkannt werden!

Die Milzbrand- oder Anthraxbazillen sind noch leichter nachzuweisen als die Recurrensspirillen. Während die Spirillen auf die fieberhafte Periode der Krankheit beschränkt sind, sich jedoch in der kurzen Fieberzeit immer finden, findet man die Milzbrandbazillen resp. deren Sporen zu jeder Zeit sowohl im Blute als in dem Safte der Karbunkel resp. Geschwüre.

Es dürfte aus dem Mitgeteilten zur Genüge die Wichtigkeit dieser Untersuchungen hervorgehen. Wie für den Arzt die Verwertung der Analysen zu diagnostischen Zwecken und zur Kontrollierung der therapeutischen Behandlung im höchsten Grade nutzbringend ist, so können solche Untersuchungen auch für das Gesamtwohl der Bevölkerung von höchstem Wert sein. Letzteres ist besonders bei epidemischen Krankheiten der Fall, welche durch die bakteriologische Untersuchung auf bestimmte Ansteckungsstoffe oder auf Ansteckungsherde znrückgeführt werden.

Die Untersuchungen des Trinkwassers, der Wohnungen, der Luft, der Erde, der Nahrungsmittel etc. etc. werden vom Hygieniker genügend gewürdigt.

Über Trinkwasseruntersuchungen habe ich im Septemberheft dieser Zeitung bereits verschiedene Mitteilungen gemacht.

Die Infektionsfähigkeit der Zimmerluft, Kellerluft und speziell der Luft aus Kloaken etc. ist von verschiedenen Forschern nachgewiesen. Die Wohnungen selbst beherbergen sehr häufig im Wandbelag, im Untergrund, in den Zwischenfüllungen die Infektionspilze. Es ist sehr oft vorgekommen, dass bestimmte Infektionskrankheiten an einzelne Zimmer in großen Gebäuden, in Kasernen etc. gebunden waren, daß nach einer gründlichen Desinfektion dieser Räume endlich ein Krankheitskeim zerstört wurde, dem vielleicht verschiedene ganze Familien zum Opfer gefallen waren. Über ungesunde Wohnungen hört man häufig klagen und man hört dann auch wohl, dass die Familie, die bereits mehrere Kinder, z. B. an Diphtheritis, verloren hatte, doch eine recht ungesunde Familie sein muß, oder daß die Familie Unglück hat, man bedauert die armen Menschen und denkt nicht immer an den kausalen Zusammenhang dieser Unglücksfälle mit pathogenen Elementen aus dem Reiche der Spaltpilze. Und doch kommen Masern, Scharlach, Pocken, Diphtheritis etc. in der Regel in denselben Wohnzimmern immer wieder vor, so daß sich der Gedanke von selbst aufdrängen muß, daß diese Zimmer infiziert sind.

Durch die Untersuchungen von Esmarch über den Keimgehalt der Wände ergab sich, dass die rauhen und alten Tapeten mehr Keime beherbergten als glatte und frische.

Zur Desinfektion der Wände waren von Guthmann und Merkel Sublimatbesprengungen mit nachfolgender Zersetzung des Sublimats durch kohlensaures Natron mit Erfolg angewandt. Wie nun Esmarch gefunden hat, sind die alten bekannten Abreibungen der Wände mit Brot ebenso wirksam als diese Sublimatdesinfektionen. Dagegen fand Krupin, daß Chlorräucherungen sehr wenig Wert haben.

Auf den Pilzgehalt der Boden- oder Zwischendeckenfüllungen hat Emmerich zuerst hingewiesen und verschiedene Forscher haben nach ihm die Infektionsfähigkeit dieser Massen bestätigt.

Daß die Nahrungsmittel zur Verbreitung von Infektionskrankheiten dienen können, ist oft nachgewiesen. Wenn man es auch in der Regel mit verdorbenen oder giftigen Speisen und Getränken zu thun hat, über die Impf- und Fütterungsversuche an Tieren oder die chemische Analyse entscheiden, so kommen doch auch normale Nahrungsmittel vor, die pathogene Spaltpilze enthalten. In erster Linie dürfte wohl die Milch

perlsüchtiger Tiere erwähnt werden. Namentlich sind es tuberkulose Kühe, die diese Milch liefern, während Milchziegen oder Milchschafe bald als krank erkannt und viel leichter abgeschafft werden, als die im Preise so viel höher stehenden Kühe. Die Perlsucht der Milchtiere wird durch den Tuberkelbazillus verursacht und es ist nicht schwer. diese Bazillen in der infizierten Milch nachzuweisen.

Milzbrand und Lungenseuche der Rinder, Hirsche, Rehe sind nicht gerade seltene Krankheiten, wenn auch das Fleisch solcher Tiere durch die Marktpolizei vom Verkauf ausgeschlossen ist.

Krepiertes Wild, tot gefundene Fische etc. dürften immer und überall zum Verkauf gebracht werden, und es ist der Marktpolizei nicht möglich, solche Ware in allen Fällen als verdorben, krepiert, gesundheitsschädlich zu erkennen.

Nach diesen kurzen Andeutungen muß jeder von der ungeheuren Wichtigkeit überzeugt sein, die der bakteriologischen Untersuchungsmethode fürs gesamte Volkswohl zukommt. Für den Arzt am Krankenbette, für die Kranken, für die Familie werden so die wichtigsten Fragen gelöst, welche mit der Gesundheit zusammenhängen. Und wenn wir überzeugt sind, daß es die Aufgabe des Apothekers ist und bleiben soll, dieses Gebiet zu bearbeiten, wenn wir uns besonders darüber klar geworden sind, dass der praktische Arzt ebensowenig wie der beamtete Physiker oder Medizinalbeamte in der Lage sind, sich ein chemischbakteriologisches Laboratorium zu halten, so ist der Zweck dieser Zeilen erfüllt und wir können zu den einzelnen Untersuchungsmethoden übergehen.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass durch diese Arbeiten dem Apotheker nicht allein eine angenehme Beschäftigung, sondern auch eine lohnende Einnahmequelle eröffnet wird.

# Apparate und Reagentien.

Zur Erkennung der Spaltpilze ist eine gute mikroskopische Vergrößerung, von eirea 400 Linear, erforderlich, mit der diese zartesten Gebilde erkannt werden können. Ich kann die Mikroskope von Klönne & Müller, Berlin, empfehlen, welche in dieser Art dasselbe leisten wie Instrumente erster Fabriken, dagegen bedeutend billiger sind als letztere. Für 120 bis 150 Mark erhält man von genannter Firma ein Instrument mit drei Objektivsystemen und Abbe'scher Beleuchtung auf gutem Stativ. Von Apparaten hat man dann Kulturgefäße, von Reagentien dagegen Nährsubstrate und Farblösungen nötig.

Die Kultur der Spaltpilze umfaßt zwei Methoden: erstens die Isolierungskultur auf verteilten Nährböden, die heiß flüssig, kalt erstarrt sind: zweitens die Reinkultur durch Impf- oder Stichmethode.

Durch die Isolierungskultur werden die einzelnen Keime getrennt und kommen auf einer großen Fläche einzeln zur Entwickelung, durch die Reinkultur werden diese entwickelten Keime für sich in einem geschlossenen Nährboden weiter gezüchtet.

Nach der Art der Kulturgefäße, die zur Isolierungskultur dienen, unterscheidet man die Plattenkultur und die Flaschen- oder Ballonkultur.

Zur Plattenkultur hat man ca. 10 bis 12 Stück Glasplatten von 15 cm Länge und 11 cm Breite nötig, die man sich aus Fensterglas schneiden läßt. Um diese Platten mehrfach über einander zu schichten, sind Glasklötze zu benutzen, welche aus 1 cm dickem Spiegelglas 1 cm breit geschnitten werden, so daß diese Bänke ungefähr quadratisch auf der Schnittfläche und ca. 10 cm lang sind. Zum Sterilisieren dieser Platten und Bänke verwendet man eine entsprechende Büchse von Eisenblech, welche in den Trockenschrank gebracht und auf 1500 erwärmt werden kann.

Um dann die präparierten Platten zu kultivieren, benutzt man die sogenannte feuchte Kammer, entweder ein tiefer Teller mit einer Glasglocke oder zwei Glasglocken von 10 cm Höhe, von denen die obere über die untere greift. Man kann in diese Glasstürze ca. 5 bis 6 Platten aufschichten.

Das ist der ganze Kulturapparat.

Für die Ballon- oder Flaschenkultur benutzt man Medizingläser, rund oder vierkantig, oder Glasballons resp. Kölbehen von ca. 100 bis 200 ccm Inhalt. Um die Nährgelatine etc. auf die Platten zu bringen, so daß dieselbe von den Kanten nicht abfließt, ist es erforderlich, daß die Platten ganz horizontal liegen, und wenn kein horizontaler Tisch vorhanden ist, benutzt man zum Einstellen einer ebenen Platte eine Nivellierscheibe oder ein Nivellierdreieck von Holz, welche mit einer Schraube von Sartorius in Göttingen für 1,50 Mark zu beziehen sind.

Zu den Stichkulturen werden fertige sterilisierte Nährböden angewandt, die zweckmäßig in Reagierröhrchen gebracht sind, welche mit sterilisierter Watte verschlossen werden.

In größeren Instituten benutzt man die Wärmekisten, Thermostaten, Brutkästen, welche gerade die Ausrüstung teuer machen. Für unsere Zwecke sind diese Apparate leicht zu umgehen, denn erstens wachsen die meisten Pilze auch bei Zimmerwärme, und für seltene Fälle, wo eine Kultur bei Blutwärme gemacht werden soll, da findet sich wohl im Trockenschrank des Laboratoriums ein Raum, welcher eine ziemlich konstante Temperatur aufweist. Für rein wissenschaftliche Zwecke sind freilich die Thermostaten oft nicht zu entbehren.

Setzt man voraus, das in jeder Apotheke Dampfbad, Schalen, Trichter, Reagenzgläser, ein kupferner Trockenschrank etc. vorhanden sind, so ist die Anschaffung der absolut notwendigen Apparate nicht erwähnenswert in Bezug auf den Kostenpunkt.

#### Nährmedien.

Eine Nährgelatine von 8 bis 10 proz. Gelatine in Reagenzröhrchen gefüllt und sterilisiert, ist leicht in Vorrat zu halten.

Hat man gerade frische Kalbsbrühe, so läßt man dieselbe kalt kolieren, um das Fett zu entfernen, weicht in einer Schale 10 g weiße Gelatine in hinreichend Wasser 12 Stunden auf, gießt das überflüssige Wasser ab, gibt zu der geweichten Gelatine 80 g Kalbsbrühe und eine Messerspitze kohlensauren Kalk, kocht tüchtig 2 bis 3 Minuten lang, mischt dann ein halbes geschlagenes Eiweiß und 10 g Spiritus zu und filtriert. In der Regel ist die Flüssigkeit so gereinigt, daß dieselbe durch ein Wasserfilter krystallklar durchgeht, im anderen Falle müßte durch Papier und Dampftrichter filtriert werden, was immer eine umständliche Arbeit bleibt. Von der filtrierten Gelatine füllt man je 10 ccm in weiße Medizinflaschen oder Kochkölbchen für Wasseruntersuchungen oder man füllt Reagiergläser zu ein Drittel für Stichkulturen.

Die Gläser mit Korkverschlufs, die Reagiercylinder mit Watteverschlufs werden vor der Füllung 1 bis 2 Stunden im Trockenschrank auf ca. 1500 C. erwärmt.

Man sorgt beim Einfüllen, daß der Flaschenhals nicht befeuchtet wird, weil sonst Kork und Watte ankleben würden. Diese Gelatinegläschen werden am Tage nach dem Einfüllen sterilisiert.

Auf einen Topf von 30 cm Höhe und 25 cm Durchmesser liefs ich von Blech einen Aufsatz machen, der mittels Falzrand leicht in den

Topf passte und 30 cm hoch war und in der Mitte ein Loch zum Dampfabzug hatte.

Man bringt die Gelatinegefäße in ein Drahtkörbehen, welches durch Draht im oberen Deckel befestigt wird, füllt den Topf zur Hälfte mit Wasser, setzt den Deckel mit den Gläsern auf, so dafs dieselben das Wasser nicht berühren, und läßt 2 Stunden kochen.

In diesem Topf werden alle Materien im strömenden Wasserdampf sterilisiert. Wenn der Dampf 1000 C. erreicht hat, genügen 2 Stunden zur Vernichtung der Keime.

Freilich färbt sich die Nährgelatine bei der Temperatur hell bis dunkelbraun, und es ist angenehmer, die Masse farblos zu erhalten. Das erreicht man durch Sterilisation bei 60 bis 700 Wärme. Zu dem Zweck bringt man die Gefäse in den Trockenschrank oder in ein Wasserbad und erwärmt 8 Tage lang, jeden Tag eine Stunde, auf circa, 700 C. Die Gelatinegefäße bleiben die ganze Zeit in dem Wärmekasten etc. stehen.

Um beim Wasserdampf die Befeuchtung der Watte zu verhüten, wird letztere mit Gummituch oder Krankenleder verbunden: Guttaperchapapier erfüllt den Zweck nicht, weil dieses in der Wärme zerfließt, ebensowenig praktisch sind übergestürzte kleine Glastrichter, weil auch bei diesen die Watte durchfeuchtet wird, Pergamentpapier kann benutzt werden.

#### Kartoffel als Nährboden.

Große Kartoffeln werden mittels Nagelbürste mit 1 proz. Sublimatwasser von allem Schmutz befreit und im strömenden Wasserdampf eine Stunde erwärmt. Nachdem man Reagiercylinder mit Watte bei 1500 C. sterilisiert hat, schält man die Kartoffel mit einem durch die Flamme gezogenen Messer ab, bohrt dann aus dieser Kartoffel mit einem weiten Korkbohrer solche Cylinder, die sich gut in die Reagierröhrchen einschieben lassen. Ein Reagenzglas, welches in ein etwas weiteres oben einpasst, kann die Stelle des Korkbohrers vertreten. Der untere Teil eines solchen Reagenzglases wird abgesprengt und ein Holzstab dient als Stempel, um die ausgestochene Kartoffel zurückzuschieben. man die Kartoffelcylinder ausgebohrt, so schneidet man das eine Ende schräg ab und schiebt das schräge Ende nach oben in das sterilisierte Röhrchen und verschliefst mit Watte.

Diese Kartoffelröhrchen werden 2 bis 3 Stunden im Dampftopf sterilisiert.

Man kann diese sterilisierten Kartoffelevlinder längere Zeit aufbewahren, wenn man durch Gummitektur dieselben vor Austrocknung schützt. Dieselben dienen speziell zum Impfen mit Typhusbazillen. Auf der schrägen Fläche läfst sich das Wachstum der Pilze sehr gut beobachten, besser als wenn die Kartoffeln unter einer Glasglocke aufbewahrt werden. Auf dieselbe Weise kann man auch andere Früchte roh oder gekocht in Reagiergläser bringen und sterilisieren. Auch Fleischstückehen, am besten aus gekochtem oder gebratenem Fleisch ausgestochen, lassen sich verwenden. Für manche Pilze ist ein solcher Fleischnährboden sehr vorteilhaft, schon aus dem Grunde, weil derselbe nicht wie die Gelatinekulturen an Temperaturen unter 300 gebunden ist, sondern bei höherer Wärme kultiviert werden kann.

Ausgetrocknete Nährboden sind nicht mehr kulturfähig, daher muß man auch diese für längere Aufbewahrung mit Gummikappe schützen.

## Durchsichtiges Hühnereiweiß als Ersatz für Blutserum.

Es gibt Spaltpilze, die auf den verschiedenen Gelatinekompositionen überhaupt nicht wachsen, und andere, die bei Temperaturen wachsen, welche über dem Schmelzpunkt der Gelatine liegen. Für diese letzteren hat man einen Nährboden aus Agar-Agar-Fleischwasser oder aus Blutserum angewandt.

Die beiden Nährböden kann man mit Vorteil durch Hühnereiweiß ersetzen.

Je durchsichtiger ein Nährboden für diese Kulturen ist, desto leichter und vollkommener läßt sich das Wachstum der Kolonie verfolgen, daher läßt sich auch ein gewöhnliches gekochtes Eiweiß nicht für das durchsichtige Blutserum substituieren. Ein durchsichtiges Eiweiß gibt folgende Vorschrift:

Man schlägt quantum satis Hühnereiweiß zu Schaum und läßt diesen einige Stunden zum Absetzen kalt stehen.

Von dem flüssigen Eiweiß mischt man 100 g mit 2 g Liquor Kali caustici und 3 g Glycerin, füllt diese Mischung in Probiergläschen, verstopft mit Watte, legt die Röhrchen schräg in ein Wasserbad und läßt zwei bis drei Stunden kochen.

62

Dieses Eiweiß gerinnt bei hinreichend KHO zu einer gelblich gefärbten, vollständig durchsichtigen Masse, welche dem erstarrten Blutserum äußerlich fast gleich ist.

Der Nährboden läfst sich bei jeder höheren Temperatur verwenden und eignet sich zur Kultur der meisten Pilze, welche auf Gelatine, und auch solcher, welche nur auf Blutserum wachsen, wie beispielsweise Tuberkelbazillen.

Es wurde von anderer Seite vorgeschlagen, die ganzen Hühnereier in Kalilauge einzulegen und nach vier bis mehr Tagen zu kochen, um so ein durchsichtiges Eiweiß zu erhalten, oder aber Kiebitzeier zu verwenden, welche zum Unterschiede von anderen Vogeleiern ein durchsichtiges Eiweiß beim Kochen geben.

Mit dem Einlegen der Eier in Kalilauge konnten bei mir keine guten Resultate erzielt werden, und Kiebitzeier sind seltener als Blutserum, also kein guter Ersatz für das letztere, dagegen läßt sich das Alkalialbuminat immer und überall leicht herstellen und in Zeit von drei bis vier Stunden zum Gebrauch fertig sterilisieren und verwenden, ein Vorzug gegen die umständliche Bereitungsweise von Blutserum.

Für Plattenkulturen, die über  $25^{\circ}$  C. Wärme stehen, läßt sich die Gelatine nicht verwenden. Mischt man dagegen zwei Teile Nährgelatine mit einem Teil Eiweißlösung, nach vorstehender Vorschrift mit KHO und Glycerin bereitet, und sterilisiert dann diesen Nährboden bei 60 bis 70° C. täglich zwei Stunden fünf bis sechs Tage lang, so erhält man einen Nährboden für Plattenkulturen bei Blutwärme. Derselbe wird zwischen +40 und +50° C. flüssig, läßt sich dann mit irgendwelchen Proben mischen und auf Platten ausgießen.

Aus verriebenen Sputis gemischt mit der Eiweißsgelatinelösung bekommt man sowohl Kulturen von Tuberkelbazillen als auch von Pneumoniepilzen, wenn die Keime in den Sputis enthalten waren.

Das ist im großen ganzen der bakteriologische Untersuchungsapparat, zu dem noch ein kleiner Vorrat von sterilisierten Reagiergläsern, sterilisiertem Wasser, sowie Impfnadeln von Platin, Glasstäbe, Pincetten etc. hinzukommen, lauter Sachen, die in der Apotheke entweder vorhanden sind oder leicht gemacht werden können.

Vor allen Dingen muß ich darauf hinweisen, daß die teuren Sterilisierungskästen, in den verschiedenen Formen, welche von den Handlungen fertig angeboten werden, für den Apotheker vollständig

überflüssig sind, denn wir stellen in Ermangelung eines Sterilisierungskastens unsere Gläschen mit Nährgelatine etc. einfach in einer Infundierbüchse in den Dampfapparat und lassen diese täglich zwei bis drei Stunden im Dampf stehen und erreichen den beabsichtigten Zweck sicher und billig, ohne Extrafeuerungskosten.

Der Nährboden kann als Reagens auf bestimmte Pilzarten benutzt werden, namentlich wenn man demselben bestimmte Farbstoffe oder aber Carbolsäure in bestimmtem Verhältnis zusetzt.

Beispielsweise wachsen die pyogenen Pilze, Staphylococcus pyogenes aureus, albus, citrinus, Streptococcus pyogenes oder Bacillus pyogenes foetidus, das sind die Pilze der Eiterung, sowohl auf Gelatine als auf Eiweiß, sie verflüssigen die Gelatine und entfärben Methylenblaugelatine. Ebenso verhalten sich die Erysipelkokken, welche wahrscheinlich mit dem Eiterstreptococcus identisch sind.

Die Pneumoniepilze. Fränkel's Pneumoniekokken und Friedländer's Pneumoniebazillen, wachsen auf Gelatine in Nagelform, verflüssigen dieselbe nicht, entfärben auch nicht die Anilinfarbstoffe. Die Meningitiskokken verflüssigen die Gelatine und bilden auf der Oberfläche des flüssigen Tropfens eine weiße Haut, auf Kartoffeln bilden diese Pilze einen grauen Belag.

Entfärbung von Anilinfarben findet langsam statt.

Auf Agarnährboden wächst dieser Pilz nur oberflächlich und hört sein Wachstum schon in geringer Tiefe ganz auf.

Gonokokken (Bumm) wachsen nicht auf Peptongelatine, dagegen in Form gelblicher Rasen auf Eiweißgelatine. — Trachomkokken wachsen auf Peptongelatine in weißgelben Rasen, die Gelatine wird verflüssigt. — Gelbfieberkokken wachsen auf Gelatine in Nagelform und verflüssigen langsam. — Milzbrandbazillen wachsen in Peptongelatine, ebenso die Heubazillen, Bacillus subtilis, Buttersäurebazillen und Rauschbrandbazillen, unter teilweiser Verflüssigung der Gelatine.

Dagegen wachsen die Bazillen des malignen Ödems nur auf Eiweißgelatine oder auf Blutserum, wenn man nach der Aussaat die Platte mit flüssiger Gelatine übergießt, so daß die Pilze von der Luft abgeschlossen sind, dieser Pilz ist anärob und wächst nicht bei Gegenwart von Sauerstoff.

Typhusbazillen wachsen auf Peptongelatine, um so besser, je weniger peptonreich dieselbe ist, unter Verflüssigung. Auf Kartoffeln bildet der

Bacillus eine zusammenhängende Haut. - Rotzbazillen wachsen nicht auf Peptongelatine, dagegen auf Eiweißgelatine.

Auf Kartoffeln wächst der Bazillus in Form weißer Strichkultur. -Tuberkelbazillen wachsen nicht auf Pepton-, dagegen gut auf Eiweißgelatine. Wachstum sehr langsam in Form weißer Evolutionen. Ebenso verhalten sich die Leprabazillen, welche auf Pepton-Eiweifsgelatine in Form gelblicher wachsartiger Auflagerungen wachsen.

Bazillen der Kaninchensensis wachsen auf Pentongelatine, auch auf mit Vesuvin gefärbter, dagegen nicht auf mit Gentianaviolett gefärbter Gelatine.

Bazillen der Hühnercholera wachsen auf Peptongelatine, verhalten sich den Farbstoffen gegenüber umgekehrt wie vorige Art, gut auf Gentianaviolett, nicht auf Vesuvin.

Koch's Choleraspirillen wachsen auf Peptongelatine, verflüssigen dieselbe, bei Blutwärme entfärben die Spirillen den blauen Lackmusfarbstoff.

Finkler's Spirillen und Käsespirillen verhalten sich den Cholerapilzen ähnlich — beide entfärben bei Blutwärme Lackmus nicht. Die Cholerapilze wachsen in Methylviolett nicht, die anderen Spirillen wachsen in diesem Farbstoff, wenn auch nicht gerade üppig.

Eine genaue tabellarische Übersicht über die gefärbten Nährsubstrate als diagnostisches Hilfsmittel zur Erkennung der Pilzspecies ist zur Zeit noch nicht gut durchzuführen.

Jedenfalls ersieht man aus den wenigen Daten, dass man viele Pilze schon makroskopisch an der Entwickelung ihrer Kulturen, an der Farbe dieser Kulturen und an der chemischen Wirkung derselben auf gefärbte Nährmittel erkennen kann.

Bei einigen dienen wieder die aus der Nahrung gebildeten chemischen Verbindungen als spezifisches Kennzeichen.

Die verschiedenen Säuerungspilze bilden Milchsäure, Buttersäure, Essigsäure etc.

Die Choleraspirillen bilden in reichlicher Menge Indol, welches mit Salzsäure resp. Schwefelsäure eine intensiv rote Farbe gibt, event. nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure. Dieselbe Reaktion geben noch viele andere Kulturen, jedoch nicht in der Intensität, wie gerade Cholerapilze.

Nach diesen Vorbereitungen dürften die Isolierungskulturen einer Species vorgenommen werden und sollen die Farbstoffe bei den einzelnen Versuchen besprochen werden.

Die Pilzkeime sind bekanntlich überall enthalten, in Luft, Wasser, Erde, in Nahrungsmitteln, in und auf dem menschlichen und tierischen Körper.

Es tritt nun die Aufgabe an uns heran, entweder im allgemeinen die Zahl der Keime in den Proben oder einen bestimmten pathogenen Keim festzustellen.

Ist die Probe flüssig, so kann der Versuch beginnen, ist die Probe dagegen fest oder pulverförmig, so wird dieselbe in einem Reagenzglase, welches sterilisiert ist und  $^{1}/_{3}$  Volumen sterilisiertes Wasser enthält, mit einem sterilisierten Glasstabe zerrieben und verteilt.

Für Kulturen bei gewöhnlicher Zimmerwärme nimmt man drei Röhrchen Peptongelatine, für Kulturen bei Blutwärme drei Röhrchen Pepton-Eiweißgelatine und verfährt wie folgt:

Man stellt die 3 Probegläschen mit Nährsubstanz in Wasser von 35 bis 40°C. Wärme; unter der Zeit, daß sich diese verflüssigen, überzeugt man sich von der horizontalen Einstellung des Dreiecks.

Dann nimmt man 3 sterilisierte Platten, zieht dieselben nochmals so lange durch die Flamme, daß das Kondensationswasser schwindet, wobei sehr vorsichtig zu verfahren ist, weil die Glasplatten leicht zerspringen.

Man legt dann die Platten mit der erwärmten Seite nach unten auf die Glasbänke.

Die feuchte Kammer wird mit einem Blatt Filtrierpapier versehen, welches mit destilliertem Wasser angefeuchtet ist.

Inzwischen werden die Proberöhrchen warm genug geworden sein; ist der Inhalt flüssig, so stellt man die 3 Röhrchen vor sich ruhig hin in ein Gestell, nimmt 3 Glasstäbe zur Hand, zieht dieselben durch die Flamme, entfernt die Watte aus den Röhrchen und steckt in jedes Röhrchen einen Glasstab; je ruhiger die Luft nun im Zimmer ist, desto weniger Luftkeime gelangen auf die Kulturplatten.

Man bringt in das erste Glas eine bestimmte Menge der Probe, vielleicht 10 bis 30 Tropfen, rührt mit dem Glasstabe eine halbe Minute tüchtig um, bringt dann ebensoviel von dieser Mischung in Glas 2 und gießt den Inhalt des Glas 1 auf die erste Glasplatte, welche auf dem Nivelliertisch liegt und nach dem Verteilen der Mischung mit einer

Glasglocke bedeckt wird. Dann rührt man No. 2 tüchtig um und bringt wieder dieselbe Probemenge in No. 3.

Mit No. 2 verfährt man wie mit der ersten Probe und gießt zuletzt die No. 3 aus.

Nachdem die Platten erkaltet und nicht mehr flüssig sind, werden sie mittels der Glasbänke in der feuchten Kammer aufgeschichtet und bleiben hier 2 Tage ruhig stehen.

Die erste Glasplatte enthält in der Regel ungeheure Mengen Pilzkolonien, welche nach 2 Tagen schon sichtbar werden. Die zweite Platte entwickelt sich später, und Platte 3 bringt oft keine oder doch nur vereinzelte Kolonien zur Entwickelung, die zuweilen sehr spät erscheinen.

Die Kolonien werden mit schwacher Vergrößerung untersucht; manche Pilze geben ein bestimmtes Bild in Bezug auf die Gestalt und den Rand der Kolonie. Man bringt dann eine Probe in Wasser auf den Objektträger, um die Beweglichkeit zu konstatieren, und fürbt endlich im Deckglas Präparate mit Anilinfarben.

Man kann nun von der betreffenden Kolonie weitere Kulturplatten anlegen, um ganz sicher zu gehen, die Art absolut rein zu erhalten, oder man impft auch gleich von dem Punkte in Gelatine. Zu dem Zweck nimmt man ein Gläschen mit gut sterilisiertem Nährboden in die linke Hand, fast mit der rechten einen ausgeglühten Platindraht, der in ein Glasstäbehen eingeschmolzen ist, führt die erkaltete Spitze des Drahtes in den Kulturpunkt, hält das Glas mit der Watte nach unten, nimmt mit Daumen und viertem Finger der Rechten den Watteverschlus ab und sticht dann den Draht von unten nach oben ein- oder zweimal in die Gelatine, verschließt wieder und stellt dann das Proberöhrchen mit Bezeichnung an seinen Platz. Der Impfdraht wird sofort wieder ausgeglüht.

In dem Reagenzrohr entwickelt sich die Kolonie in einigen Tagen in ganz charakteristischer Weise. Von dieser Kolonie kann wieder eine Plattenkultur gemacht werden, und von den Kolonien wieder eine Reagenzglaskultur.

So wird durch wiederholtes Umzüchten eine absolut reine Zucht erhalten, zugleich geben die Platten den sichersten Beweis, ob dieser Effekt erreicht ist. Denn wenn die Kolonie gemischte Arten enthielt, so treten auf den Platten auch verschiedene Kulturpunkte auf. Übrigens lernt man bei einiger Übung ziemlich sicher, auch die erste Kultur rein zu erhalten. Es ist dazu notwendig, daß man von den kleinsten Ent-

wickelungspunkten abimpft, möglichst unter dem Präpariermikroskop, und dass man die Punkte zum Impsen nimmt, die möglichst isoliert liegen. Je kleiner die entwickelte Kolonie noch ist, desto mehr Wahrscheinlichkeit liegt vor, daß dieselbe von einem einzigen Entwickelungskeime entstanden ist, und je isolierter dieselbe auf der Platte liegt, desto wahrscheinlicher ist es, daß nicht etwa zwei Punkte zusammengeflossen sind oder sich sonst vereinigt haben.

Dieses sind kleine Hilfsmittel, die man mit der Zeit sich von selbst aneignet, durch welche ein sicheres Arbeiten jedoch wesentlich gefördert wird.

Diese Plattenkulturen gehören zu den wichtigsten Arbeiten für den Bakteriologen. Nur durch diese Methoden, die man gründlich erlernen muß, ist man im Stande, die verschiedenen Fragen gründlich beantworten zu können, welche die Wasser-, Luft- und Nahrungsmitteluntersuchung stellen. Spezialkulturen pathogener Pilze sollen bei der Sputumuntersuchung beschrieben werden.

#### Sputa.

Unter Sputum versteht man den Auswurf, der teils durch Husten, teils freiwillig aus dem Munde befördert wird. Dieser Auswurf besteht aus der Mundflüssigkeit, gemischt mit den Sekreten und Epithelien der Rachenschleimhaut und der Respirationsorgane, denen unter Umständen degenerierte Reste des Lungengewebes, elastische Fasern, Asthmakrystalle und Spaltpilze beigemengt sein können.

Der mikroskopische Befund gibt über diese verschiedenen Bestandteile sicheren Aufschlufs, und daher ist diese Untersuchung von höchster diagnostischer Bedeutung für den praktischen Arzt.

Man bringt den Auswurf in ein flaches Glasschälchen und setzt dieses auf eine schwarze Unterlage. Da sieht man die verschiedenen Bestandteile, die schaumigen weißen Mund- und teils Bronchialsputa, die zähen gelblichen, gelben, grünen und braunen Bestandteile aus den entzündeten Bronchien und aus der Lunge. Weißgelbe dickzähe Pfropfen bestehen oft aus Eiter, welcher den Lungencavernen entstammt. Auch Echinokokkenbläschen und Fremdkörper findet man auf der schwarzen Unterlage leicht heraus.

Die Mundhöhle beherbergt die verschiedensten Spaltpilze, daher finden in diesen Sputis nach kurzer Zeit die verschiedensten Zersetzungen statt und ist es erwünscht, die erste Untersuchung möglichst bald zu machen.

Man fischt nun mit Hilfe von zwei Platinnadeln einen festen Pfropfen aus der flüssigen Masse, weil diese festen Bestandteile immer aus den erkrankten Organen stammen und die gesuchten Merkmale oft allein enthalten. Jedenfalls geht man bei Untersuchungen auf Tuberkelbazillen oft fehl, wenn man den Auswurf nicht genau durchmustert und sich die Eiterbestandteile zur Untersuchung auswählt.

Die ausgewählte Probe bringt man auf den Objektträger und preßt ein Deckgläschen auf, die Präparate untersucht man bei ca. 100 bis 150 facher Vergrößerung. Man erkennt hier die verschiedenen Epithelzellen, Eiterzellen und elastische Fasern. Es ist vorteilhaft, dann etwas konzentrierte Essigsäure zuzusetzen und mit stärkerer Vergrößerung zu untersuchen. Durch die Essigsäure wird das Präparat klarer, weil die körnigen und Fibringerinnsel aufgelöst werden. Dadurch treten die elastischen Fasern deutlicher hervor, auch Fettkrystalle, Asthmakrystalle sind deutlicher zu sehen. Die elastischen Fasern stammen direkt aus dem Lungengewebe und deuten auf tiefgehende Zersetzungen. Andere Lungenzellen wird man selten zu Gesicht bekommen, weil diese durch bestehende Eiterungen sehr bald aufgelöst und als solche nicht in das Sputum gelangen werden.

Dagegen findet man bei Kindern, die mit Milch genährt werden, und bei abgemagerten Personen, also namentlich Phthisikern, sehr häufig Fadenpilze, welche als verzweigte, gegliederte Fäden mit ovalen Sporen auftreten, meistens der Soorpilz, Oidium albicans. Auch Speisereste aus der Mundhöhle stammend treten als Verunreinigung ohne weitere Bedeutung auf.

Der Hauptbestandteil des zähen Schleims besteht aus kleinen Rundzellen, die bereits abgestorben sind und einen meist angefressenen Rand und körnigen Inhalt besitzen. Wahrscheinlich sind diese Zellen als weiße Blutkörperchen aufzufassen. Dazwischen liegen unregelmäßig geformte Myelintropfen. Schwarze körnige Pigmente rühren von Kohlenstaub oder Ruß her, braun gefärbte Massen von zersetztem Blut.

Der wichtigste Teil der Sputumuntersuchung ist der Nachweis von pathogenen Spaltpilzen, von denen die Pneumoniekokken, Pneumoniebazillen und Tuberkelbazillen diagnostischen Wert haben.

Die Pneumoniebazillen wurden von Friedländer als Ursache der Lungenentzündung angegeben. Dieser Bazillus zeichnet sich durch eine färbbare Kapsel aus, in welcher die Kurzstäbehen liegen.

Man streicht das Sputum (die gelben eiterigen Massen) auf ein Deckgläschen, legt ein zweites Deckgläschen auf und zieht nun mittels zwei Pincetten die beiden Gläschen von einander. Nachdem diese getrocknet sind, zieht man das Gläschen, mit dem Sputum nach oben gekehrt, dreimal durch eine Spiritusflamme und färbt wie folgt:

3 g Anilin werden mit 100 g destilliertem Wasser tüchtig geschüttelt und durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filter filtriert. Diesem Filtrat setzt man 5 g einer gesättigten Fuchsinlösung in Alkohol zu und schüttelt tüchtig.

Einige Kubikcentimeter dieser Farbe werden in ein Glasschälchen gegossen, auf dieser Lösung läßt man dann die getrockneten Deckgläschen 10 Minuten schwimmen. Dann werden die Deckgläschen in Alkohol etwas entfärbt und kommen auf eine wässerige Methylenblaulösung (0.5:100). Aus dieser Lösung werden die Gläser nach 3 Minuten genommen, mit Wasser abgewaschen und untersucht. Die Pneumoniebazillen sind dunkelblau gefärbt und von einer rosa Kapsel umgeben.

Die Pneumoniekokken, oder Diplococcus Pneumoniae, sind von Fränkel als Ursache der Pneumonie angegeben. Dieselben bestehen aus zwei zusammenliegenden Kokken, von einer Kapsel umgeben, sie färben sich genau so wie die Friedländer'schen Bazillen.

Wahrscheinlich sind beide Pilze als Ursache von Lungenentzündungen aufzufassen und sind im Sputum solcher Kranken fast immer aufzufinden.

So fand Wolf (Wiener Med. Blätter 1887, p. 10 bis 14) in 70 Fällen von krupöser Pneumonie 66 mal den Fränkel'schen Diplokokkus, 3 mal den Friedländer'schen Bazillus.

Die Tuberkelbazillen sind von Koch als Ursache der Tuberkulose entdeckt und gehört diese Arbeit zu den schönsten Erfolgen der Koch'schen Methode; - nicht nur, dass die Pilze durch besondere Färbungstechnik glücklich aufgefunden wurden, sondern auch dadurch, dass diese Pilze rein kultiviert und dass mit den Reinkulturen bei Tieren die leicht erkennbare Tuberkulose erzeugt wurde.

Der Nachweis dieser Bazillen wird von den Bakteriologen häufigsten verlangt.

Man bringt wieder eine Kleinigkeit der festen Bestandteile des Sputums auf ein Deckgläschen, zieht ein zweites Gläschen ab, lässt beide trocknen, zieht dreimal durch die Flamme und färbt.

Entweder benutzt man die Anilinwasserfuchsinlösung, welche zum Färben der Pneumoniekapseln benutzt wurde, oder die Gabbett'sche Lösung. Letztere besteht aus 1 Teil Fuchsin, 100 Teilen 5 proz. Carbolwasser, 10 Teilen Alkohol. Nach der Lösung zu filtrieren.

In der Anilinwasserlösung bleiben die Präparate 12 Stunden, in der Gabbett'schen Lösung 5 bis 10 Minuten liegen. Durch Erwärmen läßt sich auch mit der ersten Lösung die Zeit auf 10 Minuten abkiirzen.

Aus der Fuchsinlösung kommen die Gläschen in absoluten Alkohol und dann in verdünnte Säure, entweder gleiche Teile Salzsäure und Wasser oder 1 Teil Salpetersäure mit 3 Teilen Wasser, und dann in eine wässerige Methylenblau- oder Methylviolettlösung, oder nach Gabbett direkt aus der Fuchsinfarbe in eine Lösung von 2 Teilen Methylenblau, 20 Teilen Schwefelsäure, 80 Teilen Wasser. Die Methoden ergeben alle gute Resultate. Man sieht die Tuberkelbazillen als sehr feine Stäbchen von roter Farbe, während alle anderen Massen und alle anderen Spaltpilze die Kontrastfarbe angenommen haben. Je mehr Licht man hat und je stärker die Vergrößerung ist, desto besser sind diese zarten Stäbchen zu sehen. Daher ist es erwünscht, eine Abbé'sche Beleuchtung und 1/12 Immersion, Wasser oder Öl immer zur Verfügung zu haben. Bei den tuberkulösen Sputis finden sich oft sogenannte Riesenzellen, welche dann die Bazillen eingeschlossen enthalten. Sonst findet man diese einzeln oder in Haufen liegen, je nachdem der pathogene Prozefs in den Lungen fortgeschritten ist und je nachdem man gerade eine günstige Eitermasse zum Präparat genommen hat.

Obgleich der mikroskopische Nachweis dieser pathogenen Pilze für den Arzt hinreichend ist, so mag dennoch die Reinkultur kurz beschrieben werden, um daran die Kultur ähnlicher Pilze pathogenen Charakters zu zeigen.

Die Tuberkelbazillen wachsen am besten bei Blutwärme, deshalb nehmen wir die oben erwähnte Eiweifsglycerinpeptongelatine zur Kultur.

Gleiche Teile Peptongelatine und Glycerinalkalialbuminat werden gemischt und je 4 bis 5 ccm in sterilisierte Reagenzgläser gefüllt und diese mit sterilisierter Watte verschlossen und tektiert. Diese Röhrchen erwärmt man 5 bis 6 Tage hintereinander jeden Tag 2 Stunden auf 57 bis 580 C. unter häufigem Bewegen der flüssigen Masse, damit sich keine festen Häute absetzen.

Hat man nun ein Sputum, welches reichliche Mengen Tuberkelbazillen enthält, so sieht man darauf, wieder eine Masse reinen Eiters auszufischen, der oft keine fremden Pilze aufweist.

Diese Masse zerreibt man im sterilisierten Glasschülchen mit einigen Kubikcentimetern sterilisiertem Wasser.

Besser ist es allerdings, wenn man die Tuberkelbazillen erst auf Mäuse überimpft, und nachdem sich bei den Tieren Miliartuberkel entwickelt haben, von diesen frische Kulturen anlegt.

Mit Hilfe des Nährbodens lassen sich Plattenkulturen machen. Bei 40°C. ist die Eiweißgelatine noch dickflüssig. Es wird also in die flüssige Masse eine Probe — 1 bis 2 Tropfen — des zerriebenen Sputums oder Tuberkeleiters mit dem Glasstabe verteilt, wie bereits bei Anlage der Plattenkultur beschrieben wurde.

Die noch flüssige Masse streicht man mit dem Glasstabe auf die sterilisierte Glasplatte und bringt dieselbe nach dem Erkalten in die feuchte Kammer.

Die Tuberkelbazillen wachsen langsam und nur bei Wärmegraden, die zwischen 30 und  $37^{\circ}$  C. liegen.

Es ist demgemäß die Glasschale mit der Kulturplatte in einem Wärmeschrank aufzustellen, wo die entsprechende Temperatur möglichst Tag und Nacht gleichmäßig erhalten werden kann, jedoch schaden kurze Abkühlungen dem Wachstum nichts.

Man revidiert die feuchte Kammer jeden Morgen und sorgt, daß immer genug Wasser vorhanden ist, damit die Masse nicht austrocknen kann. Dann nimmt man jeden Entwickelungspunkt, der vor dem achten Tage zum Vorschein kommt, mit der glühenden Platinschlinge fort. Da in guten Kulturen (bei gutem Material) selten viele Kulturpunkte auftreten, so ist es nicht schwer, die Platte vor Wucherungen fremder Pilze zu schützen. Die Tuberkelbazillen erscheinen nicht vor dem achten, meistens am zehnten bis zwölften Tage, zuweilen auch noch später. Da sieht man zuerst sehr kleine matte Punkte, welche sich zu stecknadelknopfgroßen Schuppen vergrößern können. Dieselben besitzen eine grauweiße Farbe und ein mattes, trockenes Aussehen. Von diesen Kolonien kann man Reagenzglaskulturen anlegen. Bei allen Arbeiten hat man jedoch die größte Vorsicht in Bezug auf Selbstinfektion zu üben und immer eine Waschschale mit 1 prom. Sublimatwasser zur Hand zu haben, um nach jeder Berührung der Kulturplatten die Hände zu desinfizieren.

Die Pilze der Pneumonie kommen bei diesem Verfahren schon nach 24 Stunden zur Entwickelung und zeigen sich als milchweiße Knöpfe, welche dem Substrat aufliegen.

Diese Sputumuntersuchungen ergeben also folgende Resultate: Es können durch makroskopische Untersuchung größere Schmarotzer erkannt werden. Durch mikroskopische Beobachtung findet man:

- 1. Asthmakrystalle, welche bei Asthmatikern selten fehlen.
- 2. Elastische Fasern, die als sicherster Beweis des Zerfalls von Lungengewebe zu betrachten sind und mit Tuberkulose einhergehen oder beim konstanten Fehlen von Tuberkelbazillen anderen Krankheiten ihre Anwesenheit verdanken.
- 3. Kapseltragende Spaltpilze; wo man diese findet, liegt in der Regel eine Pneumonie vor, denn in größerer Zahl finden sich diese Pilze immer bei Pneumonie, in einzelnen Exemplaren können dieselben jedoch auch bei gesunden Menschen vorkommen, doch ist in diesen Fällen nicht erwiesen, ob die kapseltragende Art mit den Pneumokokken oder Pneumobazillen identisch ist. Es sind auch kapseltragende Pilze bekannt (z. B. Milchsäureerreger), die keine pathogenen Eigenschaften besitzen.

#### 4. Tuberkelbazillen.

Überall, wo man diese Bazillen mit Hilfe der speziellen Färbung nachweisen kann, liegt Tuberkulose vor, sei es Lungen-, Hals- oder Kehlkopfschwindsucht. In anderen Sekreten und Exkreten geben diese Bazillen den Beweis für spezielle tuberkulose Prozesse.

Es kommt aber natürlich vor, dass man in den Sputis nicht immer die Bazillen findet. Es kommt vor, dass der Patient zur Zeit keine Bazillen absondert, weil kein Geschwür aufgebrochen ist, und es kommt auch vor, daß man die günstigen Partikelchen übersehen oder auch sonst ein missglücktes Präparat gemacht hat. Aus diesen Gründen ist man nicht berechtigt, nach einmaliger negativer Untersuchung die Diagnose der Schwindsucht zu negieren. Erst wenn häufig wiederholte Untersuchungen dieselben negativen Befunde ergeben haben, kann man behaupten, dass zur Zeit keine Tuberkulose vorhanden, und sollten trotzdem elastische Fasern gefunden sein, so hat man die Diagnose auf Lungengangräne, Abscess oder andere Zersetzungen des Lungengewebes zu stellen.

# Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

# Über den Nachweis des Quecksilbers als Oxydimercuriammonium jodid.

Von Privatdocent Dr. Joseph Klein.

Unter den Reaktionen zum Nachweis des Quecksilbers habe ich in meinen Vorlesungen über qualitative Analyse und Ausmittelung der Gifte bisher stets die Einwirkung des Chlorammoniums auf eine alkalische Quecksilberjodidjodkaliumlösung erwähnt, eine Reaktion, welche die Umkehr der Nefsler'schen ist, die zum Nachweis kleiner Mengen von Ammoniak oder Ammoniaksalzen benutzt wird. Obgleich es mir auffiel, daß diese so einfache und naturgemäße Methode des Nachweises des Quecksilbers in keinem der ausführlichen Lehr- und Handbücher angegeben ist, welche die erwähnten analytisch-chemischen Fächer behandeln. so habe ich doch darauf verzichtet, die Empfindlichkeit der Reaktion besonders noch hervorzuheben, von der ich mich wiederholt während des praktischen Unterrichts überzeugte, wenn die - allerdings auch · als weniger gut anerkannte — Reaktion mit Jodkaliumlösung dem Untersuchenden ausblieb. Nachdem nun in der neuesten Auflage von Dragendorff's Ermittelung von Giften die Umkehr der Nefsler'schen Reaktion beim Quecksilbernachweis nicht angeführt ist, muß ich annehmen, dass man überhaupt der hier zu behandelnden Methode nicht die gebührende Aufmerksamkeit schenkte oder dass das Naturgemäße der Methode nicht einmal auffiel. Die folgenden Beobachtungen sollen die Empfindlichkeit der Reaktion darthun.

Versetzt man eine Quecksilberchloridlösung mit so viel Jodkalium, daß eine klare Flüssigkeit wieder entsteht, fügt dann Natronlauge hinzu und schließlich einen Tropfen Chlorammonium, so erhält man eine Trübung von Gelb bis Braun, je nach der Menge des vorhandenen Quecksilbers. Der Niederschlag resp. die Trübung entsteht in Folge der Bildung von Oxydimercuriammoniumjodid:

$$2 \text{HgJ}_4 \text{K}_2 + 3 \text{KOH} + \text{NH}_3 = \text{Hg}_2 \text{NH}_2 \text{OJ} + 7 \text{KJ} + 2 \text{H}_2 \text{O}.$$

Ist die Menge des vorhandenen Quecksilbers etwas beträchtlich, so entsteht jedesmal zunächst der rote Niederschlag von Quecksilberjodid, welcher sich in der überschüssigen Jodkalilösung löst; in dem

anderen Falle bewirkt der Zusatz von Jodkalium zur Quecksilberchloridlösung scheinbar keine Veränderung. Dieses Verhalten des Chlorammoniums einer alkalischen Quecksilberjodidjodkaliumlösung gegenüber ergibt sich aber als notwendige Konsequenz des Nefsler schen Nachweises des Ammoniaks. Nach den Untersuchungen von Rehsteiner1) läfst sich mit Hilfe des Nefsler'schen Reagens 1/500000 Ammoniak durch die nach einer Viertelstunde eintretende schwach gelbe Trübung als äußerste Grenze erkennen. Unter der Voraussetzung, daß die bei dem Ammoniaknachweis verwendete alkalische Quecksilberjodidjodkaliumlösung, die in relativ großer Menge angewendet wird, selbst nicht lösend auf den Niederschlag einwirken würde, würde sich aus der obigen Empfindlichkeitsgrenze für den Quecksilbernachweis die Grenze  $1/_{42500}$  und für Quecksilberchlorid die Grenze circa  $1/_{31000}$  ergeben. Für das Zinnchlorür wird als Empfindlichkeitsgrenze 1/40000 bis 1/50000 angegeben. Ergab sich durch diese Überlegung, dass die Empfindlichkeit des Zinnehlorürs größer bleiben würde, so ergab sich aus der Eigenschaft des Oxydimercuriammoniumjodids, dass für nicht gerade zu verdünnte Lösungen des Quecksilbers die Reaktion mit Chlorammonium nach vorherigem Zusatze von Jodkalium und Natronlauge mindestens wegen der charakteristischen Färbung zur Kontrollierung der mit Zinnchlorür gefundenen Resultate dienen könne. Es blieben somit die Fragen zu erörtern: 1. wie viel Quecksilber und 2. in welcher Verdünnung sich das Quecksilber als Oxydimercuriammoniumjodid noch nachweisen lasse. An die Erörterung dieser beiden Fragen war dann die dritte geknüpft, unter welchen günstigsten Bedingungen das Quecksilber aufgefunden werden könne. Was die erste Frage betrifft, so bemerke ich schon von vornherein, daß die Bildung der Quecksilberjodammoniumverbindung charakteristischer ist als die Bildung von Calomel oder metallischem Quecksilber; in Lösungen entstand noch deutlich ein gelber oder brauner Niederschlag, wo die Reaktion mit Zinnchlorür schon fast zweifelhaft wurde. Was die zweite Frage angeht, die nach dem Grad der Verdünnung, so ergab sich, daß die Empfindlichkeitsgrenze weiter liegt, als die vorher berechnete 1/42,500 bezüglich des Quecksilbers und 1/31000 bezüglich des Sublimats. Die dritte Frage wurde durch die Untersuchung über das Verhalten der Trübung resp. des Niederschlags gegenüber einer Jodkaliumlösung er-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chemie 7, p. 353.

ledigt. Die Menge der zugesetzten Jodkaliumlösung ist von Einfluß auf die Empfindlichkeit.

Die zu den Versuchen verwendete Quecksilberlösung enthielt 0,122 g Quecksilberchlorid und 2 g Jodkalium zum Liter gelöst. Die Natronlauge war bereitet aus 100 Teilen konzentrierter Natronlauge (spez. Gew. 1,34) und 100 Teilen Wasser, die Salmiaklösung aus 10 Teilen Salmiak und 50 Teilen Wasser.

#### I. Versuchsreihe.

| Angewendete<br>HgCl <sub>2</sub> -Lösung          | Entsprechende<br>HgCl <sub>2</sub> -Menge   | Natronlauge                                   | Chlor-<br>ammonium                            | Beobachtung   |
|---|---|---|---|---|
| 0,4 ccm 0,4 " 0,3 " 0,3 " 0,2 " 0,2 " 0,1 " 0,1 " | 0,0000488 g<br>0,0000488 ,<br>0,0000366 ,<br>0,0000244 ,<br>0,0000244 ,<br>0,0000122 ,<br>0,0000122 , | 6 Tropfen 6 " 6 " 7 " 8 " 8 " 8 " 8 " 8 " 9 " | 1 Tropfen 1 " 1 " 1 " 1 " 1 " 1 " 1 " 1 " 1 " | Starke Trübung<br>momentan und bei<br>Anwendung von<br>0,1 ccm noch starke<br>Ansscheidung. |

#### II. Versuchsreihe.

50 ccm der obigen Quecksilberjodidjodkaliumlösung wurden mit destilliertem Wasser auf 200 ccm verdünnt. Bei Anwendung von 0,4 ccm (entsprechend 0,0000122 g HgCl<sub>2</sub>), 0,3 ccm (entsprechend 0,00000919 g HgCl<sub>2</sub>), 0,2 ccm (entsprechend 0,0000061 g HgCl<sub>2</sub>) und 0,1 ccm (entsprechend 0,00000306 g HgCl<sub>2</sub>) der verdünnten Quecksilberlösung, 6 Tropfen Natronlauge und 1 Tropfen Salmiaklösung war mit Sicherheit keine Trübung zu beobachten. Als aber in 15 mm weiten Reagenzröhren circa 2 ccm Natronlauge, welche mit einem Tropfen Salmiaklösung versetzt war, vorsichtig mit 1 oder ½ ccm verdünnter Quecksilberlösung überschichtet wurden, machte sich alsbald eine milchig-weiße Trübung bemerkbar. Bei Prüfung von 0,3 ccm verdünnter Quecksilberlösung in derselben Weise war bei scharfer Beobachtung die Trübung ebenfalls bemerkbar, jedoch wirkte hier die Spiegelung der Flüssigkeiten störend.

#### III. Versuchsreihe.

Während sich aus der ersten und zweiten Versuchsreihe ergibt, daß sehr kleine Mengen Quecksilber, welche sich in verhältnismäßig

können, ergibt sich aus der dritten Versuchsreihe, welche kleinsten Mengen Quecksilber in verdünnten Lösungen sich nachweisen lassen. Die in der Zusammenstellung verzeichneten Kubikcentimeter der konzentrierteren (s. o.) Quecksilberlösung wurden in 38 mm weiten Cylindern zu 50 ccm mit destilliertem Wasser aufgefüllt und dann mit 15 ccm einer ammoniakalischen Natronlauge versetzt, welche aus 80 ccm der obigen Natronlauge und 12 Tropfen der obigen Salmiaklösung bereitet war.

| Angewendete<br>HgCl <sub>2</sub> -Lösung   | Entsprechende<br>HgCl <sub>2</sub> -Menge  | Beobachtung  |
|--|--|--|
| 10 ccm<br>10 "<br>9 "<br>8 "<br>8 "<br>7 " | 0,00122 g<br>0,00122 "<br>0,001098 "<br>0,001098 "<br>0,000976 "<br>0,000976 "<br>0,000854 " | Während des Einfliefsens der<br>Natronlauge entstand die Trübung<br>mit abnehmender Intensität bei den<br>verschiedenen Versuchen. |

Bei Anwendung von 6 ccm und 5 ccm Quecksilberlösung entstand bisweilen Trübung, bisweilen blieb dieselbe aus. Bei Anwendung von 7 ccm Lösung blieb die Trübung niemals aus. Die Empfindlichkeitsgrenze will ich daher aus der bei Anwendung von 7 ccm Sublimatlösung gemachten Beobachtung ableiten. Es ergibt sich diese Grenze aus der Gleichung:

0,000854:50 = 1:x (= 58548).

Für metallisches Quecksilber ist dann die Empfindlichkeitsgrenze:

a) 135.5 : 100 = 1 : x (= 0.7380) $^{1}_{2}\text{HgCl}_{2}$   $^{1}_{2}\text{Hg}$ 

b) 0.7380 : 58548 = 1 : y (= 79336).

### Ausführung der Prüfung.

Will man eine verdünnte wässerige oder angesäuerte Lösung auf Quecksilber prüfen, so versetzt man einen Teil derselben mit wenig Jodkaliumlösung, fügt nun etwas Natronlauge und etwas Chlorammoniumlösung hinzu. Die Menge der Natronlauge richtet sich nach der Verdünnung der Quecksilberlösung und der angewendeten Menge. In der Regel genügen einige Kubikcentimeter (circa 5 ccm); bei sehr ver-

dünnten Lösungen prüft man entweder mit Tropfen (Versuchsreihe I) oder durch Überschichten (Versuchsreihe II). Die Jodkaliummenge darf nur in geringem Überschuss vorhanden sein, da eine konzentriertere Jodkaliumlösung resp. ein Überschufs des Jodkaliums lösend auf das Oxydimercuriammoniumjodid einwirkt. Entsteht keine Trübung oder keine Zone, so ist dieses ein Zeichen, daß kein Quecksilber zugegen war, vorausgesetzt, dass die Quecksilbermenge nicht außerhalb der Empfindlichkeitsgrenze lag.

Um zu erproben, ob auch bei Gegenwart organischer Substanzen die Methode brauchbar sei, wurde folgende Vorprüfung ausgeführt:

Blut, welches mit etwa 10 Teilen Wasser versetzt war, wurde mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oxydiert. Von der filtrierten chlorfreien Lösung wurden verschieden große Mengen mit 7 ccm konzentrierter Quecksilberjodidjodkaliumlösung (s. o.) und so viel destilliertem Wasser versetzt, dass das Ganze 50 ccm betrug. Auf Zusatz von Natronlauge trat sofort Dunkelfärbung ein und nach kurzer Zeit entstand stets eine Trübung. Dunkelfärbung trat auch ein, wenn das Oxydationsgemisch allein mit Natronlauge versetzt wurde, jedoch blieb die Trübung jedesmal aus. In Folge dieser günstigen Resultate ist zu vermuten, daß nach der erwähnten Art das Quecksilber auch in dem Harn sich unmittelbar nachweisen läßt, nachdem die organische Substanz vorher mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oxydiert worden war. Bei den obigen Vorprüfungen war ein Zusatz von Salmiak nicht einmal nötig, da bei der Oxydation des Blutes der organische Stickstoff zu Ammoniak schon oxydiert wurde.

# Über die Empfindlichkeit des Mangannachweises mittels Wasserstoffsuperoxyd.

Von Privatdocent Dr. Joseph Klein.

Früher hatte ich schon an anderen Orten darauf hingewiesen, daß kleine Mengen von Mangan sich durch die Ausscheidung oder Dunkelfärbung zu erkennen geben, welche entsteht, wenn Wasserstoffsuperoxyd zu einer alkalischen oder ammoniakalischen Manganlösung zugesetzt wird, selbst dann, wenn vorher die Flüssigkeit vollständig farblos war. Dieses Verhalten ist darum beachtenswert, weil in der qualitativen Analyse in den meisten Fällen die anderen schärfsten

Reaktionen des Mangans in Wegfall kommen können. Denn von den sonst in Frage kommenden Elementen zeigt nur das Kobalt ähnliches, indem auch seine ammoniakalische oder die mit Alkali versetzte wässerige Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd dunkel gefärbt oder gefällt wird, wodurch sich seinerseits das Kobalt wieder vom Nickel unterscheidet. Andererseits wird in der Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf die Manganlösung ein neues Mittel geboten. Manganpräparate in der einfachsten Art als solche zu erkennen. Die von der Pharm. germ. ed. alt. angegebenen Identitätsreaktionen des Manganum sulfuricum, welche auch von der Pharmakopöe-Kommission des Deutschen Apotheker-Vereins beibehalten sind und die sich gegenseitig ergänzen, bieten dem erfahrenen Beobachter nicht viel mehr, als der charakteristische Habitus der Mangansulfatkrystalle. Es ist die Bildung des rötlich-weißen Niederschlags durch Schwefelammonium zu sehr an gewisse Bedingungen geknüpft und die Reaktion mit Ätznatron, wodurch beim Schmelzen eine dunkelgrüne Masse entsteht, gehört, obwohl zu den empfindlichen, zu denjenigen, welche am liebsten unterlassen werden, wenn ebenso empfindliche, aber schneller ausführbare Reaktionen zur Verfügung stehen, Allerdings erkenne ich hierbei von vornherein an, daß eine allgemeinere Anwendung des Wasserstoffsuperoxyds als Identitätsreagens in der Pharmacie kaum durchzuführen ist, obgleich das Wasserstoffsuperoxyd ein Handelsartikel ist. Denn 1. bliebe es ein spezifisches Reagens des Mangans und 2. ist seine Haltbarkeit keine unbedingte. Aus diesen Gründen bleibt der Atznatronreaktion in den meisten Fällen der Vorzug, und der Schwefelammoniumreaktion insofern, als sie zum Identitätsnachweis und gleichzeitig zur Prüfung dient. Nur für die Fälle, daß Wasserstoffsuperoxyd zur Verfügung steht, möchte ich als bequemstes Reagens das Wasserstoffsuperoxyd vorschlagen.

Um die Empfindlichkeit des Wasserstoffsuperoxyds für den Mangannachweis zu prüfen, wurden 0,204 g Mangansulfat zu einem Liter gelöst. Von dieser Lösung wurden 15, 14, 10, 9, 8, 7, 6 und 5 ccm aus einer Bürette auslaufen gelassen, mit 3 bis 4 Tropfen Salmiaklösung und 2 Tropfen Ammoniakflüssigkeit und soviel Wasser versetzt, daß das Ganze 50 ccm betrug. Nach Zusatz einiger Kubikcentimeter käuflichen Wasserstoffsuperoxyds trat bei Anwendung von 15 und 14 ccm Manganlösung noch Trübung, in den anderen Fällen fast augenblickliche Dunkelfärbung ein. Bei Anwendung von 4,5 und 4 ccm Manganlösung auf 50 ccm Verdünnung war die Reaktion zweifelhaft. Unter den er-

wähnten Bedingungen möchte ich die Empfindlichkeitsgrenze aus dem Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds gegenüber 5 ccm Mangansulfatlösung (= 0,00102 Mangansulfat) ableiten:

$$0.00102:50 = 1:x (= 49000).$$

Für Mangan berechnet sich demnach unter der Voraussetzung, daß das angewendete Sulfat gerade die Formel MnSO<sub>4</sub>, 4 H<sub>2</sub>O hatte:

- a) 224 : 55 = 1 : x (= 0.24553)MnSO<sub>4</sub>, 4H<sub>2</sub>O Mn
- b) 0.24553:49000 = 1:x (= circa 200000).

Ein Überschuss an Chlorammonium beeinträchtigt die Empfindlichkeit. Nimmt man an Stelle von Chlorammonium und Ammoniak Natronlauge, so nimmt die Empfindlichkeit zu. Bei Anwendung von 2 ccm Mangansulfatlösung auf 50 ccm Verdünnung trat auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd sofort deutliche Dunkelfärbung ein. In diesem Falle war die Empfindlichkeitsgrenze:

$$0,000408:50 = 1:x (= circa 122 550)$$

für Mangansulfat und

$$0,24553:122550 = 1:x (= circa 500 000)$$

für Mangan.

Zur Erkennung des Mangansulfats versetzt man die wässerige Lösung mit soviel Chlorammonium, daß auf Zusatz von Ammoniak kein Niederschlag eintritt, und gibt dann etwas Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd hinzu. Es tritt sofort Ausscheidung von Mangansuperoxydhydrat ein:

$$MnSO_4 + H_2O_2 + H_2O + 2NH_3 = MnO_2, H_2O + (NH_4)_2SO_4.$$

# B. Monatsbericht.

# Allgemeine Chemie.

Über Verbindungen des Arsentrioxydes mit Jod- und Bromnatrium berichtet Fr. Rüdorff. Erhitzt man eine Lösung von  $20~\mathrm{g}~\mathrm{As_2O_3}$  und  $120~\mathrm{g}~\mathrm{NaBr}$  in  $350~\mathrm{ccm}$  Wasser bis zum Sieden, filtriert und läfst langsam

erkalten, so scheidet sich an eingestellten Glasplatten die Verbindung  $NaBr + 2As_2O_3$  in mikroskopisch kleinen sechsseitigen Täfelchen ab. Die analoge Verbindung  $NaJ + 2As_2O_3$  erhält man auf entsprechende

Weise aus einer Lösung von 22 g As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 60 g NaJ in 500 ccm Wasser. Jod- und bezw. Bromnatrium müssen in großem Überschusse vorhanden sein, wenn erwähnte Verbindungen sich bilden sollen.

Eine analoge Verbindung mit Chlornatrium konnte Verfasser nicht

(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 3051.) erhalten.

Über die Bestimmung des Kupfers auf elektrolytischem Wege. Nach Fr. Rüdorff wird das Kupfer an dem, den negativen Pol bildenden Platinblech innerhalb ziemlich weiter Grenzen der Stromstärke tadellos glänzend und dicht niedergeschlagen, wenn man der Kupferlösung 2 bis 3 g Kalium- oder Ammoniumnitrat und dann etwa 10 ccm Ammoniak auf ungefähr 100 ccm Kupferlösung mit 0,1 bis 0,3 g Cu zusetzt. Die völlige Entfärbung der Lösung zeigt das Ende der Kupferausscheidung an, (Ber. d. d. chem. Ges. 21., p. 3050.)

Über Cocain berichtet A. Einhorn. Derselbe hatte schon früher gezeigt, dass bei der Oxydation des Cocaïns mit Kaliumpermanganat in der Wärme Bernsteinsäure gebildet wird. Hierbei entstehen intermediär stickstoffhaltige Oxydationsprodukte, welche sich, wie Verfasser gefunden hat, unter bestimmten Bedingungen isolieren lassen. So erhielt er die Cocaylbenzoyloxyessigsäure C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N(CH<sub>3</sub>). CHO(CO. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). COOH, welche in großen Prismen krystallisiert und bei 230° schmilzt. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 1000 wurde die Benzoylgruppe als Benzoësäure abgespalten unter Bildung von Cocayloxyessigsäure  $C_5H_7N(CH_3)CH(OH)$ . COOH, welche in Wasser äußerst leicht löslich ist, in langen Nadeln krystallisiert und bei 233° schmilzt. — Die Gruppe C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N(CH<sub>3</sub>) nennt Verfasser Cocayl. — Diese Cocayloxyessigsäure wurde auch durch Oxydation des Ecgonins erhalten:

 $C_5H_7N(CH_3)$  . CH(OH) .  $CH_2$  . COOH + 30 Ecgonin.  $=\underbrace{C_5H_7N(CH_3).CH(OH).COOH}_{Cocayloxyessigs \"{a}ure.} + CO_2 + II_2O.$ 

Die aus den Spaltungsprodukten des Cocaïns isolierte stickstoffhaltige Säure bestätigt, daß dieses Alkaloid die Gruppe  $\mathrm{CHO}(\mathrm{COC_0H_5})$ .  $\mathrm{CH_2}$ .  $\mathrm{COOCH_2}$  enthält. Verfasser hält das Cocain für ein Pyridinderivat; hierfür spricht auch der Umstand, daß es Alkaloide addiert. So entsteht Cocainjodmethylat C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>. CH<sub>3</sub>J beim Erhitzen der Komponenten auf 100° im geschlossenen Rohre. Es ließe sich dann für das Cocain folgende Konstitutionsformel aufstellen:

$$CH_3$$
 $CH_2$ 
 $CH$  .  $CHO$  ( $COC_6H_5$ ) .  $CH_2$  .  $COOCH_3$ .

 $N$  .  $CH_3$ 

(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 3029.)

Uber dasselbe Alkaleid, und zwar über eine neue technische Bereitungsart und teilweise Synthese des Cocaïns, berichten C. Liebermann u. F. Giesel. Wie wir vor kurzem an dieser Stelle (26, p. 1027) mitteilten, hatte Liebermann von den das Cocain begleitenden Neben-

alkaloiden eines als Isatropylcocaïn beschrieben, da es die Struktur des Cocaïns zeigte, mit dem Unterschiede, dass in ihm die Benzoësäure ersetzt ist durch Isatropasäure. Die Verfasser haben nun gefunden, daß man aus allen Nebenalkaloiden mit größter Leichtigkeit als Spaltungsprodukt reines Ecgonin erhält, wenn man sie etwa eine Stunde lang mit Salzsäure kocht, von den ausgeschiedenen Säuren abfiltriert, das Filtrat auf dem Wasserbade eindampft und den Salzrückstand mit wenig Alkohol auskocht, wobei das salzsaure Ecgonin zurückbleibt. Durch Zerlegung mit Soda und Umkrystallisation aus Alkohol erhält man die freie Base.

Das Ecgonin wird nach folgendem, dem Verfasser patentierten Verfahren leicht in Benzoylecgonin übergeführt, welches dann nach der, früher von A. Einhorn angegebenen Methode in Cocaïn umgewandelt wird. Zur Benzoylierung des Ecgonins wird eine heifs gesättigte Lösung von 1 Mol. Ecgonin in etwa dem halben Gewicht Wasser bei Wasserbadhitze mit etwas mehr als 1 Mol. Benzoësäureanhydrid, das man allmählich zusetzt, etwa eine Stunde lang digeriert. Die erkaltete Masse wird mit Ather ausgeschüttelt und der aus Benzoylecgonin und unverändertem Ecgonin bestehende Rückstand mit sehr wenig Wasser angerieben und auf der Filtrierpumpe abgesaugt, wobei das Benzoylecgonin zurückbleibt.

Das aus diesem Benzoylecgonin dargestellte Cocaïn wurde vorzüglich rein und prachtvoll krystallisierend erhalten und zeigte nach O. Liebreich's Untersuchung in vollkommener Weise die lokale Anästhesie

ohne Reizerscheinungen. (Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 3196.)

Hochmolekulare Benzolderivate stellten F. Krafft und J. Göttig dar.  ${\tt Hexadecylbenzol}$   ${\tt C}_{16}{\tt H}_{33}$ .  ${\tt C}_{6}{\tt H}_{5}$  wird erhalten durch Behandlung von Monobrombenzol mit Cetyljodid und Natrium. Es schmilzt bei 27°, ist in kaltem Alkohol schwer löslich, dagegen leicht in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

Orthomethylhexadecylbenzol C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. CH<sub>3</sub> durch Behandlung von Orthobromtoluol mit Cetyljodid und Natrium. Aus Äther-

weingeist umkrystallisiert schmilzt es bei 8 bis 90.

Analog werden die Meta- und Paraverbindung erhalten. Letztere bildet große, konzentrisch krystallinische, wawellitähnliche Gebilde.

Unter Anwendung von Monobromxylol und Monobrommesitylen werden Di- bezw. Trimethylhexadecylbenzol erhalten, von denen das erstere bei 33,5° zu einem bläulich fluorescierenden Liquidum schmilzt. (Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 3180.)

Die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Dimethylanilin bei Gegenwart nascierenden Wasserstoffes, indem 1 Mol. Schwefelkohlenstoff mit 2 Mol. Dimethylanilin in etwas Alkohol gelöst und vorsichtig in einem Kolben mit Rückflußkühler auf drei Atome Zinkstaub geschichtet wurde, studierte J. Wiernick und gelangte zum Tetramethyldiamidodiphenylmethan  $CH_2 < \frac{C_6H_4N(CH_3)_2}{C_6H_4N(CH_3)_2}$ . Nach Annahme des Verfassers geht hierbei die Reaktion in der Weise vor sich, dass in erster Linie aus dem Schwefelkohlenstoff unter dem Einflusse des nascierenden Wasserstoffes Thioformaldehyd entsteht, welches sich dann mit dem Dimethylanilin zu Tetramethyldiamidodiphenylmethan kondensiert:  $CS_2 + 2H_2 = CH_2S + H_2S$ ;  $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{S} + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 = \text{H}_2\text{S} + \text{CH}_2 < \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \end{array} (\textit{Ber. d. d. chem. Ges.}$ 21, p. 3204.)

Zur Theorie des Bleikammerprozesses. Wie wir früher an dieser Stelle (26, p. 365) berichteten, kam G. Lunge bezüglich des Bleikammerprozesses zu dem Resultate, dass derselbe nicht auf einer abwechselnden

Reduktion und Oxydation von Stickoxyden beruht, sondern als eine Kondensation der salpetrigen Säure mit schwefliger Säure und Sauerstoff zu Nitrosylschwefelsäure und eine Wiederabspaltung der salpetrigen Säure aus der letzteren durch Einwirkung von Wasser aufzufassen ist.

Gegen diese Lunge'sche Theorie wandte sich unlängst (Liebig's Ann. d. Chemie 248, p. 123) Fr. Raschig, welcher als Zwischenglied in dem Prozesse eine hypothetische Dihydroxylaminsulfosäure annimmt. Lunge weist in einem neuen Artikel die von Raschig gegen die Lunge'sche Theorie vorgebrachten Gründe zurück, betont, dass die sogenannte Dihydroxylaminsulfosäure eine hypothetische, nach Raschig selbst nicht existenzfähige Verbindung, während die Nitrosylschwefelsäure ein allbekannter, beständiger und in jedem Kammersystem reichlich vorhandener Körper ist, und beweist durch Gegenversuche, dass die Raschig'schen Versuche zu unrichtigen Ergebnissen führen mußten. weil ungenügende Gasmischung stattfand.

Die Lunge'sche Theorie ist eine Vereinigung der alten Annahme. wonach die Schwefelsäurebildung in der Kammer im wesentlichen durch das Zwischenstadium der Nitrosylschwefelsäure hindurchgeht, mit der Anschauung, dass die Hauptreaktion eine Kondensation, nicht eine Reduktion ist. Als Schlusstein der Theorie gilt der Satz: dass die Reduktion der höheren Stickstoffoxyde bis zum Stickoxyd unnötig zur Schwefelsäurebildung ist und nur als sesundärer Prozess im Anfange des Kammersystems infolge des dortigen großen Überschusses von Schwefeldioxyd stattfindet, also nicht — wie nach allen früheren Theorien durch das ganze Kammersystem hindurchgeht. (Ber. d. d. chem. Ges. 21.

p. 3223.)

Fluorverbindungen des Vanadiums stellte Emil Petersen dar. indem er von einer Lösung der betreffenden Oxyde in Fluorwasserstoffsäure ausging, worin auch das Vanadiumsesquioxyd leicht löslich ist.

Vom Sesquioxyd leitet sich ab V<sub>2</sub>F<sub>6</sub> + 6H<sub>2</sub>O, welches große, leicht lösliche, dunkelgrüne Rhomboëder bildet. Davon wurden u. a. folgende Doppelsalze dargestellt:  $V_2F_6$ ,  $4KF+2H_2O$  als hellgrünes, schwer lösliches Krystallpulver;  $V_2F_6$ ,  $6NH_4F$  in kleinen grasgrünen Regulär-Oktaëdern;  $V_2F_6$ ,  $2CoF_2+14H_2O$  in kleinen, dunkelgrünen, monoklinen Prismen u. s. w. Dem Vanadindioxyd entsprechen; VOF<sub>2</sub>, 3NH<sub>4</sub>F in kleinen blauen, farbregulären Oktaëdern; 3VOF<sub>2</sub>, 8NaF + 2H<sub>2</sub>O, ein hellblaues, schwerlösliches Krystallpulver bildend, u. s. w.

Vom Pentoxyd leiten sich ab: VOF<sub>3</sub>, 2KF, ein farbloses Krystallpulver; VO<sub>2</sub>F, 2KF in goldgelben, glänzenden, sechsseitigen Prismen: VO<sub>2</sub>F, 3NH<sub>4</sub>F in strohgelben Krystallen von wahrscheinlich rhombischer Kombination etc. (Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 3257.)

Über Berberin und Hydroberberin veröffentlichte H. Schreiber, in Anschlufs an die Untersuchungen von E. Schmidt und C. Schilbach (Archiv d. Pharm. 1887), umfassende Untersuchungen.

Die Zusammenstellung der Resultate dieser Arbeit ergibt:

1. daß das reine Berberin auf verschiedene Weise erhalten werden kann:

dasselbe mit 6H<sub>2</sub>O krystallisiert;

3. mit Leichtigkeit ein 5H<sub>2</sub>O enthaltendes saures Carbonat bildet, welches im Wasserstoffstrome bei 100° in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt wird. Das frisch gefällte Berberin gibt

4. nicht nur mit einem, sondern auch mit zwei Molekülen Chloro-

form eine wohlcharakterisierte Verbindung und

5. ebenso mit Aceton und

6. Alkohol, wahrscheinlich je zwei Additionsprodukte.

7. Mit Schwefelwasserstoff bildet die reine Base anscheinend ein Tetrasulfid.

8. Das Berberin ist eine tertiäre Aminbase, dasselbe gibt

9. mit Brom in der Kälte das Hydrobromid eines Dibromberberins, welches sich leicht in das Berberinhydrobromid verwandelt.

 Durch schweflige Säure läßt sich aus dem Berberin kein hydrochinonartiger Körper gewinnen.

11. Die Reduktion des Berberins zu Hydroberberin verläuft nicht glatt in der Aufnahme von vier Wasserstoffatomen.

2. Das Hydroberberin verhält sich zum Berberin nicht wie Chinolin

zu Tetrahydrochinolin.

13. Dasselbe gibt als tertiäre Base mit Alkyljodiden Additionsprodukte. Die aus diesen gebildeten Ammoniumbasen sind leicht zersetzliche Körper.

14. Das Hydroberberin enthät keine Hydroxylgruppen, deren Wasserstoff gegen Säureradikale ersetzt werden kann, wohl aber,

ebenso wie das Berberin, 2 Methoxylgruppen.

15. Ebensowenig ist es imstande, mit Chloroform, Aceton, Alkohol, Schwefelwasserstoff, Additionsprodukte zu liefern.

16. Weder das Berberin noch das Hydroberberin ist optisch aktiv.

(Inaug.-Dissert., Marburg, Februar 1888.)

 $\cdot S_{\cdot}$ 

# Physiologische Chemie.

Über das Reduktionsvermögen der Bakterien. Von Fritz Cahen Wenn nach dem Vorgange von H. Buchner zur Färbung der Nährflüssigkeiten, in welchen die verschiedenen Bakterienarten kultiviert werden, Lackmuslösung verwendet wird, so gelingt es, ebensowohl die chemische Reaktion als auch die reduzierenden Eigenschaften derselben in die Erscheinung treten zu lassen. Im Laufe der Entwickelung der Bakterienvegetation verschwindet die blaue oder rote Farbe gänzlich, wobei der Farbstoff jedoch nicht zerstört wird, sondern durch Umschütteln (Zuführung von Luft-Sauerstoff) wieder hergestellt werden kann. Das Reduktionsvermögen der Bakterien hatte zuerst Naegeli nachgewiesen, Verfasser aber hat ermittelt, daß unter den geprüften Bakterien sämtliche Gelatine verflüssigenden Arten\_stark reduzierende Eigenschaften besitzen, nur beim Typhusbazillus, Erysipelkokkus und anderen konnte derartiges nicht nachgewiesen werden. Überall aber, wo eine Lackmusreduktion eintrat, reagierte in den ersten Tagen die Nährlösung sauer, welche Reaktion offenbar der entstandenen Kohlensäure zuzuschreiben ist. Bei dem exquisit anärobischen Bazillus des malignen Ödems erwies Verfasser eine starke Reduktion, was für die physiologische Auffassung der Anärobiose von Wichtigkeit ist. Bezug auf den Choleravibrio und den Finkler-Prior schen Vibrio konstatierte Verfasser, dass der letztere bei Temperaturen über 27 onicht mehr reduziert. (Aus Zeitschr. f. Hyg., durch Med.-chirurg. Rundschau 1888, No. 3.)

Über das Vorkommen der Harnsäure im Harne der Herbivoren. Von Franz Mittelbach. Da in der Litteratur keine bestimmten Angaben über das Vorkommen der Harnsäure zu finden sind, hat Verfasser die Harne von 42 Herbivoren einer Untersuchung unterzogen und gefunden, daß sämtliche Harnsäure enthielten. (Zeitschr. f. physiol. Chemie 1888, XII, p. 6.)

c:

Elementaranalyse des Pferde- und Hundeblut-Hämoglobins. Alfred Jaquet stellt in einer kleinen Arbeit über die Elementaranalyse des Hundeblut-Hämoglobins die Resultate von Zinoffsky's und seinen Untersuchungen zusammen:

Hämoglobin vom Pferde (Zinoffsky): C 51,15, H 6,76, N 17,94, S 0,390, Fe 0,335, O 23,43,

Hämoglobin vom Hunde (Jaquet):

C 53,91, H 6,62, N 15,98, S 0,542, Fe 0,333, O 22,62,

woraus hervorgeht, daß die Hämoglobine beider Tierarten nicht identisch sind. (Zeitschr. f. physiol. Chemie 1888, XII, p. 4.)

Über Acetanilid und Acettoluid und ihr Verhalten im tierischen Stoffwechsel. Von Prof. M. Jaffe und Dr. med. Paul Hilbert. Die Verfasser teilen als Resultate ihrer Untersuchungen mit:

1. Die Umwandlung des Acetanilids ist bei Herbivoren und Carnivoren verschieden, bei Kaninchen wird es unter vollständiger Eliminierung der Acetylgruppe zu Paraamidophenol oxydiert, bei Hunden dagegen geht nur ein kleiner Teil in Paraamidophenol über. Der Hauptsache nach geschieht die Umsetzung derart, daß, unter gleichzeitiger Oxydation des Anilinrestes zu Orthoamidophenol, der Acetylgruppe zu COOH zunächst eine Verbindung entsteht von der Zusammensetzung  $C_6H_4(2)OH$ 

(Oxyphenylcarbaminsäure), welche in freiem Zustande nicht beständig ist und durch Abspaltung von Wasser sofort sich in ihr Anhydrid, Orthoxycarbanil ( $C_6H_{4O}^{N} \supseteq C(OH)$  umwandelt. Dieses letztere läfst sich aus den mit Salzsäure erhitzten Harnextrakten in größeren Mengen isolieren. Die Stoffwechselprodukte des Acetanilids werden bei Kaninchen sowohl als bei Hunden in gepaarten Verbindungen mit Schwefelsäure resp. Glykuronsäure ausgeschieden.

2. Die 3 isomeren Acetyltoluidine unterscheiden sich in betreff

ihres chemischen Verhaltens im Tierkörper wie folgt:

a) das Paraacettoluid wird, indem die Orydation ausschliesslich an der  $CH_3$ -Gruppe stattfindet, vollständig in Paraacetylamidobenzoësäure  $\left(C_6H_{4COOH}^{NH.CH_3CO}\right)$  umgewandelt;

b) das Orthoacettoluid erfährt (bei Hunden) eine Umsetzung, welche der des Acetanilids vollkommen analog ist. Während die Methylgruppe intakt bleibt, wird durch Eintritt von OH ein Phenol gebildet, welches mit dem Oxydationsrest der Acetylgruppe in Zusammenhang bleibt; es entsteht als Endprodukt CH<sub>3</sub>

eine Verbindung von der Zusammensetzung:  $C_6H_3$   $O \subset C(OH)$ 

Methyloxycarbanil, s. Oxycarbamidokresol, welche als das Anhydrid einer Säure der Oxykresylcarbaminsäure CH3

 $C_6H_3NH$ . COOH aufgefafst werden mufs. Dieses Produkt OH

findet sich im Harn in einer die Polarisationsebene nach

links drehenden gepaarten Verbindung;

c) das Metaacettoluid wird bei Hunden und Kaninchen einerseits zu Metaacetylamidobenzoësäure oxydiert, andererseits in nicht näher erforschte linksdrehende, gepaarte Verbindungen verwandelt.

3. Von den drei isomeren Acetyltoluidinen besitzt nur das Orthoacettoluid giftige Eigenschaften, während die Para- und, wie es scheint, auch die Metaverbindung völlig ungiftig sind.

4. Eine die Temperatur herabsetzende Wirkung kommt nur dem Metaacettoluid zu: die Para- und Orthoverbindung sind ohne bemerkens-

werten Einfluss auf die Körperwärme.

5. Ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der temperaturvermindernden Wirkung und der Art der chemischen Umsetzung im Organismus lässt sich nicht nachweisen; denn existierte ein solcher, so müßte das Orthoacettoluid, dessen chemisches Verhalten im Tierkörper dem des Antifebrins vollkommen analog ist, dem letsteren auch in Bezug auf die temperaturherabsetzende Fähigkeit am nächsten stehen, was nicht der Fall ist. (Zeitschr. f. physiol. Chemie 1888, XII, p. 4.)

Über das Vorkommen des Fluors im Organismus. Von G. Tammann. Das bisherige Verfahren, Fluor in einem Organ nachzuweisen, bestand darin, daß es eingeäschert, die Asche mit Schwefelsäure übergossen und den sich entwickelnden Dämpfen die Einwirkung auf eine mit Wachs überzogene gravierte Glas- oder Bergkrystallplatte ermöglicht wurde. Da dieses Verfahren aber nur bei der Abwesenheit von Kieselsäure zuverlässige Resultate geben kann (denn bei Anwesenheit derselben beweist ein negativer Befund daraus nicht die Abwesenheit des Fluors), empfiehlt Verfasser das folgende Verfahren als zuverlässiger: Die zu untersuchende Substanz wird innig mit Quarzpulver gemengt in einen Ballon mit dreifach durchbohrtem Stopfen gebracht, mittels eines Scheidetrichters Schwefelsäure in den Ballon gebracht und dann erhitzt. Ein Strom trockener Luft führt das etwa gebildete Fluorsilicium durch eine enge Röhre in ein Gefäss mit Wasser. Dicht über dem benetzten Teil der Röhre wird das Fluorsilicium durch den Wasserdampf zersetzt und die gebildete Kieselsäure schlägt sich an den Röhrenrand nieder. Die Gegenwart von 0.0001 g Fluor genügt, um den Kieselsäurering deutlich sichtbar zu machen. Unter den geschilderten Verhältnissen bildet sich bei der Reaktion von Fluorsilicium auf Wasser Kieselfluorsäure und Siliciumoxyfluorhydrin. Um letzteres in Lösung zu bringen, spült man die Vorlage mit Kalilauge aus und dampft die alles Fluor enthaltende Lösung zur Trockne ein, nimmt dann den Rückstand mit Salzsäure auf, fällt das gebildete Kieselfluorkalium mit Alkohol, filtriert, wäscht den Niederschlag und titriert das Kieselfluorkalium mit Kalilauge. Beim Einäschern der organischen Stoffe entweicht das Fluor; auch bei einem Zusatz der 60 fachen Menge von kohlensaurem Natron ist ein Verlust von 10 Proz. der vorhandenen Fluormenge zu erwarten. Das Fluor ist bekanntlich ein nie fehlender, wesentlicher Bestandteil der Knochen. Das verbreitete Vorkommen des Fluor im Ackerboden und in den Quellen macht es wahrscheinlich, dass dasselbe auch in den Organen enthalten ist. Bei Prüfung des menschlichen Gehirns fand Horsford eine wägbare Quantität Fluor und Salm - Horstmar konnte ohne Fluordünger Erbsen- und Gerstenpflanzen nicht zur Entwickelung bringen. Verfasser hat bei seinen bez. Untersuchungen des Hühnereies, sowohl in der Schale, wie im Eiweiss und Dotter, ferner in der Milch und dem Blute einer Kuh Fluor nachgewiesen. (Zeitschr. f. physiol. Chemie 1888, XII, p. 4.)

Über Furfurolreaktionen. Von Dr. Ladislaus von Udránszky. Bekanntlich ist durch die Arbeiten von Baeyer, Stenhouse und Schiff die Thatsache genauer bekannt geworden, dass das Furfurol unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln, Säuren etc. mit verschiedenen Körpern, vornehmlich aber mit den Phenolen und den Basen der aromatischen Reihe, prachtvoll gefärbte Verbindungen zu liefern im Stande ist. Durch die Untersuchungen von Mylius¹) gewann das Furfurol ein besonderes Interesse für die physiologische Chemie, indem aus denselben hervorging, daß die Entstehung der kirschrot bis blauen Färbung, die bei der Pettenkofer'schen Reaktion als Erkennungszeichen für die Anwesenheit von Gallensäure gilt, ihre Erklärung darin findet, daß aus dem zur Reaktion angewendeten Rohrzucker unter der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure Furfurol abgespalten wird und dieses dann mit den Gallensäuren schön gefärbte Reaktionsprodukte gibt. Mylius wies ferner nach, daß nicht nur die Gallensäuren, sondern auch noch andere, verschiedenen Gruppen chemischer Körper angehörige Substanzen mit Furfurol und konzentrierter Schwefelsäure gleiche oder

ähnliche Farbenerscheinungen verursachen.

Analog der Gallensäure verhielten sich: Isopropylalkohol, Isobutylalkohol, Allylalkohol, Trimethylcarbinol, Dimethyläthylcarbinol, Amylalkohol, alkohol, Allylalkohol, Trimethylcarbinol, Dimethyläthylcarbinol, Amylalkohol, norm. Propylalkohol, Caprylalkohol, Essigsäure, Isobuttersäure, Aerolein und Benzol. Die bei weitem empfindlichere Reaktion, gegenüber den vorhin angeführten Substanzen, ist die mit der Cholsäure, da mit dieser noch 0,000025 g Furfurol mit recht großer Sicherheit nachgewiesen wird. Verfasser hat weitere Untersuchungen über Furfurolreaktionen angestellt und sich zu diesem Zweck eines durch Destillation gereinigten, ganz farblosen Furfurols bedient und macht uns nun in seiner ausführlichen Arbeit zunächst mit denjenigen Substanzen bekannt, die mit Furfurol und Säuren Farbstoffe bilden. Seine Hoffnung, in dem Furfurol eine "Klassenreaktion" zu finden, also durch sie gewissermaßen einen Aufschluß über die Konstitution mancher Körper zu gewinnen, hat sich nicht erfüllt. Er stellt daher die von ihm in dieser Beziehung untersuchten Substanzen nur in folgender alphabetischer Reihenfolge zusammen:

|   | Mit Furfurol u. Schwefelsäure.   | Mit Schwefelsäure allein.  |
|---|--|--|
| Acetal  | Schöne kirschrote Fär-<br>bung, welche aber sehr<br>bald in Braun übergeht.  | Bernsteingelbe Färbg.  |
| Acetaldehyd   | Lebhafte kirschrote Färbung, welche bald bräunlich wird.   | Ganz gleiche Farben-<br>erscheinungen.                           |
| $\begin{array}{cccc} Acetessigester & . & . & . \\ Aceton & . & . & . \\ Athylenglykol & . & . & . \end{array}$ | Rumrote Färbung.<br>Hellkirschrote Färbung.<br>Lebhaft himbeerrote Fär-  | Keine Färbung.<br>Bernsteingelbe Färbg.<br>Keine Färbung.        |
| Äpfelsäure  | bung. Hellrosarote Färbung. Himbeerrote Färbung. Dunkelpfirsichrote Färbung, welche bald in  | Keine Färbung.<br>Ganz gleiche Färbung.<br>Bernsteingelbe Färbg. |
| Anilidoessigsäure Anilin  | Blau übergeht. Veilchenblaue Färbung. Der Niederschlag von Anilinsulfat färbt sich lebhaft rot, löst sich alsbald in der Schwefel- säure | Keine Färbung.<br>Schwachgelbe Färbg.                            |

<sup>1)</sup> Archiv 1887, p. 1062.

|   | Mit Furfurol u. Schwefel-<br>säure.  | Mit Schwefelsäure<br>allein.   |
|---|--|--|
| Anisaldehyd Anthracen   | Bräunlich rote Färbung.<br>Die ursprünglich schwach-<br>grüne Färbung geht bald<br>in Rot und Veilchenblau<br>über.            | Ganz gleiche Färbung.<br>Grüne und dann<br>schmutzig graue Fär-<br>bung.                               |
| Anthrachinon  | Hellroter und darunter grüner Farbenring.  | Grüne Färbung.   |
| Apomorphin  | Blutrote, später blaue Färbung.  | Hellrote Färbung.  |
| Atropin   | Hellrosarote Färbung. Lebhaft rote Färbung. Dunkelpfirsichrote Färbung, welche bald in Violett, schliefslich in Blau übergeht. | Keine Färbung.<br>Ganz gleiche Färbung.<br>SchwachgrüngelbeFär-<br>bung.                               |
| Brenzkatechin   | Tiefkirschrote, später vio-<br>lette Färbung.  | Schmutzig bräunliche Färbung.  |
| Brucin  | Hellvioletter und darüber<br>ein grüner Farbenring.  | Schwachgelbe Färbg.  |
| Chinasäure  | Hellveilchenviolette Färbung.  | Schwachgrüne Färbg.  |
| Cholesterin   | Lebhaft rote, später blaue<br>Färbung.   | Hellbraune Färbung.  |
| Cinchonin   | Hellrosa Färbung.<br>Veilchenblaue Färbung.  | Keine Färbung.<br>Nach längerem Stehen<br>blaue Färbung.   |
| Coniferin   | DunkelkirschroteFärbung,<br>welche sehr bald in<br>Violett übergeht.   | Ganz gleiche Färbung.  |
| Coniin  | Bräunlich-rote, nicht charakteristische Färbung.   | Schwachgelbe Färbg.  |
| Cumarin   | Hellviolette Färbung.<br>Hellhimbeerrote Färbung.<br>Tiefe kirschrote, später<br>blaue Färbung.                                | Keine Färbung.<br>Keine Färbung.<br>Hellbräunliche Färbg.  |
| Digitalin   | Schöne veilchenviolette Färbung.   | Sehr ähnliche Färbung.   |
| Dimethylanilin Dioxyweinsäure Diphenylamin Gallussäure Japankampfer | Hellrosarote Färbung.<br>Schwachrote Färbung.<br>Dunkelhimbeerrote Färbg.<br>Hellviolette Färbung.<br>Dunkelkirschrote, später | Keine Färbung.<br>Hellgelbe Färbung.<br>Schwachgrüne Färbg.<br>Keine Färbung.<br>Kaum erkennbare Gelb- |
| Kresol  | veilchenblaue Färbung.<br>Hellrote, später violette,   | färbung.<br>Keine Färbung.   |
| Lävulinsäure  | schliefslich blaue Färbg.<br>Schwachroter, darunter ein<br>bernsteingelber Farben-   | Schwachgelbe Färbg.  |
| Mesitylen   | ring.<br>Tiefkirschrote, später vio-   | Hellbraune Färbung.  |
| Mesityloxyd   | lette Färbung.<br>Himbeerrote, später blaue<br>Färbung.  | Hellrosenrote Färbung.   |

|                                  | Mit Furfurol u. Schwefelsäure.   | Mit Schwefelsäure<br>allein.                                |
|----------------------------------|--|---|
| Metaldehyd                       | Lebhaft kirschrote Fär-<br>bung, welche bald bräun-<br>lich wird.  | Ganz gleiche Farben-<br>erscheinungen.                      |
| Methylalkohol                    | Hellkirschrote, später violette Färbung.   | Keine Färbung.  |
| Methylhydrastin Monomethylanilin | Hellviolette Färbung. Roter, darunter ein grüner Farbenring; der letztere verblafst bald, während die rote Färb. andauert. | Keine Färbung.<br>Ganz gleiche Farben-<br>erscheinungen.    |
| Morphin                          | Himbeerrote, später bläuliche Färbung.   | Kaum bemerkbare Rot-<br>färbung.                            |
| Naphtalin α-Naphtol              | Rötlich-gelbe Färbung.<br>Prachtvoll violetter, dar-<br>unter grüner Farbenring.   | Gleiche Färbung.<br>Grüne Färbung.                          |
| α-Naphtolskatol                  | Himbeerroter, darunter<br>dunkelblaugrüner Far-<br>benring.  | Schwachrosarote Färbung.                                    |
| Önantol                          | Tiefkirschrote, später violette Färbung.   | Bernsteingelbe Färbg.                                       |
| Orcin                            | Kirschroter, darüber blau-<br>grüner Farbenring.   | SchwachgrüngelbeFärbung.                                    |
| Paraldehyd                       | Lebhaft kirschrote Färbung, welche bald bräunlich wird.  | Ganz gleiche Farben-<br>erscheinungen.                      |
| Paraffin                         | Schwache rosenrote Färbg.<br>Veilchenvioletter, darunter<br>ein grüner Farbenring.   | Keine Färbung.<br>Schmutzig grüne Färbung.                  |
| Phenanthrenchinon                | Kirschroter, darüber ein blaugrüner Farbenring.  | Ganz gleiche Farben-<br>erscheinungen.                      |
| Phenol                           | Kirschrote, später blaue Färbung.  | Keine Färbung.  |
| Phenylhydracin                   | Kirschroter, darüber grüner Farbenring.  | Bräunliche Färbung.   |
| Phloroglucin                     | Himbeerroter, darüber blaugrüner Farbenring.   | Schwachgelbe Färbg.   |
| Phoron                           | Tiefrote, später blaue Färbung.  | Grüne Färbung.  |
| Propylaldehyd                    | Violette Färbung, welche<br>aber sehr bald in Braun<br>übergeht.   | Braune Färbung.   |
| Protocatechusäure                | Violette Färbung, welche<br>bald in Braun übergeht.  | Schwachgrüne Färbg.   |
| Pyrogallussäure                  | Lebhaft himbeerrote, spä-<br>ter violette Färbung.   | Keine Färbung.  |
| Resorcin                         | Bräunlich-roter und dar-<br>über ein blaugrüner<br>Farbenring.   | Rosenrote Färbung.  |
| Salicylaldehyd                   | Lebhaft kirschrote Färbg.<br>Hellrosenrote Färbung.<br>Rötlich-braune, nicht sehr<br>charakteristische Färbg.              | Ganz gleiche Färbung.<br>Keine Färbung.<br>Gleiche Färbung. |

|                        | Mit Furfurol u. Schwefelsäure.                                      | Mit Schwefelsäure allein.         |
|------------------------|---|-----------------------------------|
| Stearinsäure Strychnin | Schmutzig violetter, dar-<br>unter ein grüner Farben-               |                                   |
| Thymol                 |   | Grüngelbe Färbung.                |
| Toluol                 | bung. Tiefhimbeerrote, später blaue Färbung.                        | Scharlachrote Färbung.            |
| Tyrosin                | Schwachrosenrote Färbg. Blauer, darunter ein rotbrauner Farbenring. | Keine Färbung.<br>Braune Färbung. |
| Vanillin               | Violetter, darunter ein grüner Farbenring.                          | Smaragdgrüne Färbg.               |
| Vanillinsäure          | Hellrosenrote Färbung.  | Keine Färbung.                    |
| Vaselin                |   | Keine Färbung.                    |
| Veratrin               | Kirschrote, später violette<br>Färbung.                             | Rubinrote Färbung.                |
| m-Xylol                | Violetter, darunter ein hellgrüner Farbenring.                      | Grüngelbe Färbung.                |
| p-Xylol                |   | Gelbe Färbung.                    |
| Zimmetaldehyd          | Kirschrote, später violette<br>Färbung.                             | Ähnliche Färbung.                 |

Bei einigen von den in der tabellarischen Zusammenstellung aufgeführten Körpern wurde beobachtet, dass sich bei längerem Stehen aus der gleichmäßig gefärbten Flüssigkeit farbige Niederschläge abschieden. Bei einigen Phenolen und denselben nahestehenden Verbindungen wurde dasselbe durch Verdünnung des Reaktionsgemisches mit Wasser erreicht. Auch waren bei einigen Reaktionen spezielle Spektralerscheinungen zu bemerken. So zeigte das Reaktionsgemisch bei Anwendung von a-Naphtol, wenn es umgeschüttelt wurde und die Flüssigkeit eben eine pfirsichblätter- bis himbeerrote Farbe angenommen hatte, einen schmalen, nicht allzu scharfen Streifen in der Mitte zwischen D und E und von F aus bis zum Rande war das ganze Spektrum verdunkelt. Wenn die Verdunkelung der Flüssigkeit, was in der Regel nach kurzer Zeit eintritt, weiter fortschreitet, so verschwindet der Streifen und gibt einer diffusen, bis zu C reichenden Dämpfung Raum. Beim Athylenglykol waren zwei recht scharf begrenzte Streifen zu sehen, ein breiter bei E und ein schmaler bei F. — m-Xylol zeigte zwei wenig deutliche Streifen, den einen bei D, den anderen zwischen b und F; Codeïn zwei schmale Streifen, den einen bei D, den anderen zwischen E und b; Digitalin zwei etwas diffuse Streifen, den einen von E bis b, den zweiten bei F. — Diese Spektralerscheinungen verdienen große Beachtung, da sie zur genauen Unterscheidung solcher Substanzen dienen, welche sich bei der Furfurolreaktion sonst vollkommen gleich verhalten.

Die Furfurolreaktionen sind für manche Substanzen viel empfindlicher als andere Farbenprüfungen, so haben quantitative Bestimmungen mit einigen Phenolen (Resorcin, Phloroglucin) z. B. erwiesen, daß die Furfurolreaktion schärfer und genauer ist wie die Reaktion mit Eisenchlorid. Verfasser meint, daß die Verwendung des Furfurolwassers bei solchen Prüfungen, welche bis jetzt mit Rohrzucker und Schwefelsäure ausgeführt wurden, von ganz besonderem Vorteil seien, z. B. bei der Prüfung einiger

Alkaloide, da bekanntlich bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Rohrzucker noch andere dunkel gefärbte Nebenprodukte entständen, welche die eigentliche entscheidende Färbung verdecken können, und fielen diese fatalen Störungen bei Anwendung des Furfurolwassers fort.

Für die Prüfung des Alkohols auf geringe Beimengungen von Fuselöl, vielleicht auf die Reinheit überhaupt, eignet sich die Furfurolreaktion vortrefflich, denn tritt die Furfurolreaktion ein, so kann man in den meisten Fällen auf einen Fuselgehalt sehließen, denn es werden auf diesem Wege Spuren dieser Körper nachgewiesen, welche auf anderem Wege gar nicht nachzuweisen sind. Doch ist zu bemerken, daßs auch solche Substanzen, welche der Alkohol beim Aufbewahren in Holzgefäßen, nach des Verfassers Versuchen auch beim Macerieren mit Spänen von Eichen-, Buchen-, Tannen-, Fichten-, Föhren-, Nuß- und Kirschbaumholz, aufnimmt, ähnliche Reaktionen geben.

In Bezug auf die sogenannte "Fichtenspanreaktion", welche nach den Beobachtungen von Tiemann und Haarmann auf dem im Holze enthaltenen Coniferin beruht, wenn man konzentrierte Schwefelsäure darauf einwirken läßt, bemerkt Verfasser, daß dieselbe so zu erklären sei: daß unter der Einwirkung der starken Mineralsäure das Glykosid zerlegt, aus dem Kohlehydrat Furfurol abgespalten werde, welches dann mit dem freigewordenen Coniferylalkohol oder dessen Umwandlungs-produkten die schön gefärbten Verbindungen liefere. Zum Nachweis von Spuren von Phenol sollen die Fichtenspäne deshalb nicht geeignet sein, da sie schon allein mit Säure ähnliche Färbungen geben wie mit Phenol und Säure, und wenn dieselben noch nicht unmittelbar einträten, so können sie doch umsomehr zu Täuschungen führen, da, selbst wenn man Phenol mit Salzsäure am Fichtenspan zusammenbringt, die blaue Färbung oft nur sehr allmählich und unvollständig erscheine. Überhaupt böte die Fichtenspanreaktion nicht die nötige Sicherheit, da das Fufurol mit vielen anderen Substanzen rote bis blau gefärbte Verbindungen eingeht und im Holze, besonders im harzreichen Holze der Coniferen, verschiedene Substanzen enthalten sind, welche mit dem Furfurol ebenfalls reagieren, so ist es leicht begreiflich, dass alle diese möglichen Färbungen, nebst der Verfärbung des Coniferins, die für Phenol gehaltene charakteristische blaue Färbung unter Umständen ebenso verdecken wie auch vortäuschen können.

Verfasser bespricht nun seine Versuche "über die Furfurolreaktion der Gallensäure", beweist die außerordentliche Empfindlichkeit der Gallensäurereaktion in seinen Lösungen, berichtet über die Prüfung des Einflusses, welchen die Verwendung von Furfurolwasser oder von Rohrzucker auf den Verlauf der Gallensäurereaktion hat, wobei er auch hier dem Furfurolwasser den Vorzug gibt, spricht dann über die Spektralerscheinungen der Furfurolreaktionen der Gallensäuren und über den direkten Nachweis von Gallensäuren im Harn und beantwortet die Frage, ob Gallensäuren im normalen Harn vorkommen, übereinstimmend mit der schon früher von Hoppe-Seyler ausgesprochenen Meinung, dafs Gallensäuren im normalen Harn nicht enthalten sind.

Bei einer weiteren Besprechung: "über den Nachweis von Kohlehydraten im Menschenharn durch Furfurolbildung", wirft Verfasser zunächst die Frage auf: Enthält der normale Harn stets Kohlehydrate? Obgleich es bisher noch keinem von den zahlreichen Forschern, welche sich mit der Ermittelung desselben beschäftigt, gelungen ist, selbst aus sehr großen Mengen normalen Harns den Traubenzucker in Substanz darzustellen, so machen es dennoch Angaben in der neueren Litteratur sehr wahrscheinlich, daß der physiologische Harn stets geringe Mengen von Kohlehydraten enthalte. Da, nach den bisherigen Erfahrungen,

Furfurol nur aus Kohlehydraten gewonnen werden kann, so lag der Gedanke nahe, ob man die Pettenkofer'sche Probe auf Gallensäuren. welche seit Mylius' Untersuchungen auch als eine Furfurolreaktion anzusehen ist, nicht in gewisser Beziehung umkehren, d. h. die Gallensäuren dazu benutzen könne, eine geringere Menge von Kohlehydraten im Harn nachzuweisen. Des Verfassers Versuche scheiterten aber an der Undeutlichkeit der Färbung von einer Furfurolreaktion der Gallensäuren im Harn und wählte derselbe die von II. Schiff (Ber. d. d. chem. Ges. XX, p. 540) für die Erkennung geringer Mengen von Kohle-hydraten empfohlene Furfurolreaktion, welche darin besteht, daß man Xylidin mit dem gleichen Volumen Eisessig vermischt, die Lösung mit etwas Alkohol versetzt und dann in die Flüssigkeit Filtrierpapierstreifen eintaucht. Sind diese Streifen getrocknet, so sind sie auch zur Verwendung geeignet, welche darauf beruht, dass dieselben, mit geringsten Mengen Furfurol benetzt, durch die Bildung des Salzes von Furoxylidin (C4H3O.CH.(C8H8NH2)2) prachtvoll rot gefärbt erscheinen. Um nun Kohlehydrate in irgend einer Substanz oder Flüssigkeit nachzuweisen, braucht man nur diese mit einem geringen Überschufs von konzentrierter Schwefelsäure im Reagenzrohre vorsichtig zu erhitzen und die ausströmenden Dämpfe durch einen in die Mündung des Reagenzrohres eingeschobenen Xylidinacetat-Papierstreifen streichen zu lassen. Durch diese Versuche des Verfassers wurde ermittelt, dass in jedem physiologischen Harn beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure Furfurol gebildet wird, und somit der Beweis geliefert, daß im normalen Menschenharn Kohlehydrate stets vorkommen. Übrigens istfür den Nachweis von Kohlehydraten im Harn die Furfurolreaktion mit α-Naphtol und Schwefelsäure, welche bereits im vorstehenden besprochen wurde, noch geeigneter wie die Schiff'sche Reaktion. Schliefslich verbreitet sich Verfasser noch über seine Versuche, betreffend die Verwendbarkeit der Furfurolreaktionen zu einer annähernd quantitativen Bestimmung von Kohlehydraten im Harn, welche auch zu befriedigenden Resultaten geführt haben, wenn sie auch keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen können; sie werden zwar die bisher üblichen Methoden der quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers in diabetischen Harnen nicht verdrängen, sie werden aber mit wesentlichem Nutzen da zu verwenden sein, wo es gilt, durch einen einfachen Versuch zu entscheiden, ob der Harn nur wenige Zehntel Prozente oder einen bedeutenden Gehalt an Kohlehydraten besitzt.

Zum Schluss seiner hochinteressanten Arbeit kommt Verfasser auf "die Bildung von Furfurol aus Eiweißs" zu sprechen und hebt zunächst hervor, daß nach den Ergebnissen der neueren Forschung der tierische Organismus die Fähigkeit besitzt, aus Eiweißkörpern Kohlehydrate zu bilden, und ist die Frage vielfach diskutiert, ob Kohlehydrate aus dem Eiweiß direkt oder indirekt gebildet werden. Der chemische Nachweis der Bildung von Kohlehydraten aus Eiweiß außerhalb des Organismus ist bis jetzt noch nicht geglückt. Verfasser hat nun durch seine Versuche mit Sicherheit erwiesen, daß eine Reaktion, welche den Eiweißkörpern und den Kohlehydraten gemeinsam ist, existiert. Die Bildung des Furfurols aus den Eiweißkörpern zeigt zum ersten Male auf chemischem Wege nahe Beziehungen zwischen Kohlehydraten und Eiweißkörpern an.

Der Nachweis der Furfurolabspaltung aus den Eiweißkörpern unter dem Einfluß von Säuren ergibt schließlich auch eine einfache Erklärung der schon seit langer Zeit bekannten Farbenerscheinungen, welche bei der Behandlung von Eiweiß mit Säuren hervorgerufen werden können.

So gehören hierher die Blau- und Violettfärbung, welche mit konzentrierter Salzsäure bei den meisten Eiweißkörpern vorübergehend hervorgerufen werden kann, ebenso die von Adamkiewicz beschriebene Farbenreaktionen des Eiweifs, welche mit Essigsäure und Schwefelsäure erzeugt werden. Wenn es gelänge, nachzuweisen, dass das Furfurol auch innerhalb des Organismus abgespalten wird, so wäre damit wahrscheinlich der Schlüssel für ein Verständnis der Bildung zahlloser Farbstoffe im Pflanzen- und Tierreiche gegeben. Es würde dann die von A. Baeyer vermutete Beziehung des Chlorophyllfarbstoffes zu gewissen Verbindungen des Furfurols mit Phenolen eine thatsächliche Begründung finden. (Zeitschr. f. physiol, Chemie XII, p. 4 u. 5.)

# Vom Auslande.

Den Nachweis von Urobilin im Harn bewerkstelligt Grimbert in folgender Weise: Man erhitzt eine Mischung des betreffenden Harns mit seinem gleichen Volumen reiner rauchender Salzsäure bis zum beginnenden Sieden und schüttelt nach dem vollständigen Erkalten mit Äther. Dieser nimmt bei Gegenwart von Urobilin eine blass rotbraune Färbung mit sehr lebhafter grüner Fluorescenz an und zeigt im Spektroskop den Absorptionsstreifen jenes Körpers. Beim Verdunsten dieser ätherischen Lösung hinterbleibt ein granatroter, wenig in Wasser, leicht in Aceton, Glycerin, Weingeist und Chloroform löslicher Rückstand. Nur dessen Lösung in Chloroform zeigt Fluorescenz. Wird die ätherische Lösung mit einem Alkali, z. B. mit Ammoniak, geschüttelt, so entfärbt sie sich, während das letztere eine dunkelrote Färbung annimmt, nach dem Ansäuern mit Salzsäure aber beim Schütteln mit Äther das Urobilin wieder an diesen abgibt, welcher damit nun eine gelbe, schwach fluorescierende Lösung bildet. Diese Untersuchungsweise scheint eine Bestätigung der Ansicht zu liefern, dass das Urobilin im Harn nicht im freien Zustande vorhanden ist, sondern wahrscheinlich erst durch Spaltung einer noch nicht isolierten chromogenen Substanz unter dem Einflusse oxydierender Körper sich bildet. Dass das Urobilin aus dem Bilirubin durch Bindung von 1 Mol. Wasserstoff und 1 Mol. Wasser entsteht, ist schon länger bekannt. (Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 481.)

Der Einfluß des Lichtes auf Lackmuslösungen scheint nach einer interessanten Beobachtung von Bellamy je nach den Umständen ein ganz verschiedener sein zu können. Die Regel ist, daß unter Luftabschluß und Lichtzutritt die blaue Farbe verschwindet, um einer bräunlichen Platz zu machen, während nach Wiederherstellung des Luftzutrittes bald die ursprüngliche blaue Farbe wieder sich einstellt. Man hat jene Verfärbung auf Rechnung von Mikroorganismen geschrieben, welche den gelösten Sauerstoff binden und den Farbstoff reduzieren. Nun hat man aber die Beobachtung gemacht, dass Lackmuslösungen im zugeschmolzenen Glaskolben dem Lichte nebeneinander ausgesetzt, sich zum Teil vollständig entfärbten, zum Teil aber ihre blaue Färbung unverändert beibehielten. Im letzteren Falle trat dagegen Entfärbung ein, wenn man den Kolben einige Monate ins Dunkle stellte, um jedoch schon nach wenigen Tagen der früheren blauen Farbe Platz zu machen, wenn man starkes Tageslicht aufs neue einwirken liefs. Dieser Wechsel von Färbung und Entfärbung konnte beliebig oft durch abwechselnde Belichtung und Lichtabschlufs hervorgerufen werden, ohne dafs man jedoch bestimmtes über seine Ursache weiß. Liegt dieselbe in der Gegenwart von Mikroorganismen, deren in entfärbender Wirkung bestehende Funktion sich nur im Dunkeln äußert, oder hat man es mit einem rein physikalischen Vor-

gange zu thun? das ist eine Frage, auf welche der Autor die Antwort vorläufig noch schuldig bleibt. (Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 433.)

Eine desoxydierende Wirkung der Kälte will Lanquepin an Lösungen von Ferrisulfat wahrgenommen haben. Eine in einem beschädigten Glase aufbewahrte 30 proz. Ferrosulfatlösung hatte sich, obschon am Lichte stehend, so stark oxydiert, dass die Flüssigkeit gelb war und eine Ockerschicht die Wände des Glases bedeckte. Während des Winterfrostes war die ganze Flüssigkeit zu einem grünlich-weißen Eisblock erstarrt, welcher beim Aufthauen eine ebenso gefärbte Lösung lieferte, während jene Ockerausscheidung wieder vollständig verschwunden war. Das Auffallendste aber ist, daß nun diese Lösung sich nicht wieder unter Oxydbildung zersetzt haben soll. Nachprüfung in der Richtung einer Erforschung eventuellen Lichteinflusses bei diesen Vorgängen scheint sehr geraten. (Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 492).

Die Einwirkung alkalischer Natriumhypobromitlösung auf eine Reihe von Stoffen ist von Deniges untersucht worden, soweit sich dabei sinnlich wahrnehmbare Reaktionen ergeben. Kocht man z. B. jene Lösung einige Augenblicke mit etwas Hippursäure, so entsteht eine rotgelbe Trübung, während Benzoësäure keinerlei Reaktion gibt und Glykokoll unter Stickstoffentwickelung die Hypobromitlösung entfärbt. Benzamid und Benzonitril geben nur beim Erhitzen damit einen kermesfarbenen Niederschlag, Anilin dagegen schon in der Kälte und bei großer Verdünnung eine orangefarbene Fällung. Mit Methylanilin und Dimethylanilin bildet sich kalt ein grüngelber, heiß ein rötlicher Niederschlag. Toluidin verhält sich wie Anilin. Die Anilide liefern unter Entwickelung eines Geruches von Cyanmethyl beim Kochen eine rötliche Fällung. Metaphenylendiaminchlorhydrat, Diamido-benzoësäure und Diamintoluylen bilden bei jeder Temperatur rotbraune Niederschläge, Ferrocyanüre, Ferricyansalze und Nitroprussiate veranlassen beim Kochen eine ockerfarbene Ausscheidung, während Pyridin und Chinolin sich indifferent verhalten. (Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 504.)

Den Nachweis von Margarin in der Butter und die Bestimmung der löslichen Fettsäuren empfiehlt Victor Planchon in folgender Weise auszuführen, wobei man sozusagen in einem Zuge das Verseifungsäquivalent, die löslichen und die unlöslichen Säuren erhält. Man erhitzt 5 g des betreffenden Butterfettes mit 25 ccm alkoholischer Normalnatronlösung am Rückflusskühler bis zur vollendeten Verseifung, gibt nach dem Erkalten 60 ccm Wasser nebst einigen Tropfen Phenolphtalein zu und titriert nun mit Halbnormalschwefelsäure bis zur Entfärbung. Der Verbrauch an Säure zeigt, wieviel Alkali zur Verseifung verbraucht war, woraus sich die Menge des an Säuren gebunden gewesenen Glycerins durch eine einfache Rechnung ergibt. Man fährt jetzt mit dem weiteren Säurezusatz fort, bis im ganzen 50 ccm der Halbnormalschwefelsäure zugesetzt sind, bringt das Kölbehen, worin die Mischung sich befindet, in ein Wasserbad von 55°, bis vollständige Klärung der geschmolzenen, mit ihrer unteren Fläche die Strichmarke des Glases durch genügenden Wasserzusatz gerade berührenden Fettsäuren erfolgt ist. Nach dem Erkalten werden letztere getrennt und gewogen, in 100 ccm des wässerigen Filtrats aber der Gehalt an löslichen Fettsäuren mit Fünftelnormalnatronlauge bestimmt. Diese löslichen Fettsäuren werden auf Buttersäure berechnet und erhält man deren in 100 g Butter enthaltene Menge durch Multiplikation der Anzahl der zur schliefslichen Wiederherstellung der Neutralität der wässerigen Flüssigkeit verbrauchten Cubikcentimeter

Fünftelnormalnatronlauge mit dem Koefficienten 0,528, während es zur Ermittelung des Prozentgehaltes an unlöslichlichen Fettsäuren nur der Multiplikation des direkt bestimmten Gewichtes dieser Säuren mit der Zahl 20 bedarf. (Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 482.)

Kochenillefärbung in Nahrungsmitteln läßt sich nach Lagorge in einfacher Weise dadurch erkennen, daß man den Kochenillefarbstoff durch passende Behandlung in wässerige oder schwach alkoholische Lösung bringt, mit einem oder zwei Tropfen Essigsäure ansäuert und dann mit Amylalkohol ausschüttelt, worauf man letzteren abhebt und unter Wasserzusatz im Dampfbade verjagt. Die dabei verbleibende wässerige Flüssigkeit gibt auf Zusatz einiger Tropfen 3 proz. wässeriger Uranacetatlösung eine schön grünblaue Färbung oder einen ebenso gefärbten Niederschlag je nach der Menge des vorhandenen Kochenillefarbstoffes. Auf Zusatz von Säure verschwindet die Färbung, um einer Orangefarbe Platz zu machen. Unter sonst gleichen Umständen gibt das Üranacetat bei Ammoniakkarmin eine rot- oder blauviolette, bei Campecheholz eine violette, bei Fernambukholz eine braunrote, bei Hollunderbeerenfarbe eine violette Färbung oder Fällung. (Jowen. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 489.)

Dr. G. V.

## C. Bücherschau.

Köhler's Medizinalpflanzen, Atlas zur Pharmacopoea German. etc.

von Papst. Gera Untermhaus.

Die Tafeln der ausgegebenen 33. und 34. Lieferung bringen an ausländischen offizinellen Pflanzen: Acacia Catechu Willd., Caryophyllus aromaticus L., Guajacum officinale L., an einheimischen: Imperatoria Ostruthium L., Rosmarinus officinalis L. und Rosa centifolia L.; Arctostaphylos Uva ursi Sprengel soll nachgeliefert werden. Sämtliche Ab. bildungen zeigen uns die Pflanzen, was den Gesamthabitus anbelangt, in voller Naturwahrheit, die Einzelorgane in der bekannten Schärfe und Gründlichkeit. Der beigegebene Text bezieht sich auf die in den Lieferungen 31 u. 32 vorgeführten Abbildungen, von denen Punica granatum L. nach der Natur aufgenommen von W. Müller —, Anacyclus officinar. Heyne, Lobelia inflata L., Styrax Benzoin Dryander und Vanilla planifolia Andr. nach Originalzeichnungen von Herrn Prof. Schmidt-Berlin angefertigt sind. In der wiederholt näher bezeichneten Anordnung erfolgt zunächst eine eingehende Charakterisierung der ganzen Pflanze und ihrer einzelnen Organe, an die sich dann Angaben über Vorkommen, Blütezeit etc. etc. anreihen. Bei weiterer Besprechung des offizinellen Teiles der betreffenden Droge und ihrer Bestandteile wird über Einsammlung, Versendung, etwaige Verwechselungen und Verfälschungen Auskunft gegeben. Von den diesmal aufgenommenen Drogen hat namentlich die Vanille eine erschöpfende Behandlung erfahren. Über Vorkommen, Kultur, Handelssorten, Ausfuhrhäfen, Bestandteile etc. wird eingehend berichtet. Neben dem Vanillin wird auch auf das von Tiemann & Haarmann entdeckte künstliche Präparat Bezug genommen.

Auch diese Lieferungen rechtfertigen den wiederholt ausgesprochenen Wunsch, dass das vortreffliche Werk in keiner Apotheke fehlen möge. namentlich nicht in solchen, in denen Lehrlinge gehalten werden.

Moeller, Dr. Jos., Lehrbuch der Pharmakognosie. Mit 237 Abbildungen. Wien 1889, Alfred Hölder, Rothenthurmstraße 15.

Ein neues Werk von Moeller darf allemal des größten Interesses der Fachgenossen sicher sein. Waren es bisher umfangreichere Spezialwerke oder eine große Anzahl von Einzeluntersuchungen in Zeitschriften, von denen jede einzelne geeignet war, Licht auf irgend einen Punkt der Wissenschaft zu werfen, so gibt uns diesmal der Verfasser die ganze Pharmakognosie im knappen Gewande eines Lehrbuches, dem fast durchweg eigene Untersuchungen und eigene Erfahrungen als Lehrer als

Grundlage dienen.

Wie er im Vorwort sagt, hat er nicht seine Aufgabe darin erblickt, dem Schüler eine Fülle von Einzelheiten zu bieten, sondern vielmehr darin, denselben mit dem Geiste und den Aufgaben der Disciplin vertraut zu machen und ihm den Weg zur eigenen Forschung zu zeigen. So gibt die Beschreibung jeder einzelnen Droge in kurzen Worten: Abstammung, Heimat, Beschreibung, Mikroskopie, Chemie, Verwechselungen etc. und häufig historische Notizen; mit einem Worte alles, was dem Studenten (und auch dem praktischen Apotheker) zu wissen not thut. Der wissenschaftlichen Tendenz dienen neben den Abbildungen, auf die wir nachher zu sprechen kommen, die jeder Abteilung der Drogen vorgesetzten allgemeinen Abschnitte und die Einleitung, in welche beiden letzteren der Schwerpunkt des Werkes gelegt ist. Beide sind in hervorragendstem Masse geeignet, die Grundlage für weitere selbständige Arbeiten zu geben.

Einige Ungenauigkeiten, die dem Referenten bei der Lektüre aufgestoßen sind, seien erwähnt, da sie immerhin den Anfänger zu verwirren geeignet sind: p. 165 wird der Arillus als zweites Integument bezeichnet, während er doch in dem den Pharmakognosten besonders interessierenden Falle (Myristica) richtiger als ein drittes Integument bezeichnet wird. p. 166 werden die Samen der Leguminosen und die von Amygdalus als endospermlos bezeichnet, womit das im speziellen Teil bei Sem. Foenu graeci und Amygdalae richtig gesagte in Widerspruch steht, wozu dann noch kommt, daß der Mandel p. 169 ein Perisperm zugeschrieben wird. p. 164 soll der Keimling bei Colchicum außerhalb des Endosperm liegen, während er doch nur stark excentrisch ist (Fig. 100 L.). Endlich sei auf einen Druckfehler aufmerksam gemacht: p. 243 Calisaya, 244 Caliysaya, 245 Calysaya. Ein Anfänger wird

nicht wissen, was richtig ist.

Bei der Auswahl des zu behandelnden Stoffes hat sich Verfasser an die österreichische, deutsche und schweizer Pharmakopöe gehalten, ferner sind die gebräuchlichsten Genussmittel und eine Anzahl Neuheiten (z. B. Strophanthus mit schönen Abbildungen) aufgenommen. Den

Schluss machen die Drogen aus dem Tierreiche.

In seinem Vorwort beklagt sich Verfasser über das geringe Interesse, welches der Pharmakognosie jetzt entgegengebracht wird, und schiebt mit Recht die Schuld der mangelnden Anregung der Hochschule zu. Referent möchte die Sache nicht so pessimistisch ansehen, sondern seine Überzeugung dahin aussprechen, dass es besser wird. Gewiss ist es noch gar nicht lange her, da war die Pharmakognosie so recht das Stiefkind des pharmaceutischen Studiums; von wenigen ruhmvollen Ausnahmen abgesehen, wurde die Pharmakognosie vom pharmaceutischen Chemiker und Botaniker gelesen, weil sie doch einmal gelesen werden musste, aber einer Förderung hatte sich die Wissenschaft kaum von einem dieser Vertreter zu versehen, und wie wenig zahlreich waren die Stätten, wo dem studierenden Pharmaceuten Gelegenheit geboten war, sich praktisch in das Studium der Pharmakognosie hineinzuarbeiten. Und das ist besser geworden, an den meisten Hochschulen sind Vertreter der Pharmakognosie, oft aus dem Apothekerstande hervorgegangen, die ihr umfangreiches chemisches und botanisches Wissen mit Freuden in den Dienst der Pharmakognosie stellen und die Wissenschaft weiter fördern. Ein gutes Zeichen für dieses warme Interesse der Docenten bieten die neu auftauchenden Lehr- und Handbücher, die Zeugnis dafür ablegen, daß nicht mehr nach irgend einer alten Schablone gearbeitet wird, und ein ferneres gutes Zeichen sind die zahlreichen Arbeiten in den Zeitschriften, an denen doch der junge Nachwuchs, der von jenen Männern vorgebildet ist, auch seinen Anteil hat. Wenn man alte Jahrgänge pharmaceutischer Zeitschriften in Rücksicht auf ihren pharmakognostischen Inhalt mit den neuen vergleicht, so wird nach dem Dafürhalten des Referenten das Urteil ohne Zweifel zu Gunsten der neuen Zeit ausfallen. Und der Herr Verfasser steht mit an der Spitze der Männer, denen die Pharmakognosie ihre, wenn ich so sagen soll, Neuerweckung zu danken hat.

Ein Zeichen der Stagnation erblickt der Verfasser dann darin, daß wir einen Ballast alter Drogen weiterschleppen, von denen kein Mensch weiß, zu was sie gut sind. Verfasser möchte noch weiter gehen und sagen: wir wissen genau, daß sie wertlos sind. Von den meisten ist das aber seit lange bekannt, und wenn sie die Pharmacie nicht auf den Dunghaufen wirft und nicht werfen kann, so ist daran einesteils das jeder Belehrung unzugängliche Publikum schuld, welches mit unglaublicher Zähigkeit an dem alten Plunder hängt, und anderenteils ist es die Schuld mancher Ärzte, welche diese Veteranen der Materialkammer nicht missen mögen. Doch auch hierin wird es besser, wie jeder Apotheker weiß.

Dagegen wird man dem Verfasser aus vollem Herzen beipflichten, wenn er sich beklagt, dass man den in so großer Menge neu auftauchenden Drogen fast gar keine Förderung der Pharmakognosie zu verdanken hat. Der beste Eifer muß zuletzt erlahmen, wenn er sieht, wie unter hundert Nieten kaum ein Treffer ist, und wenn er sieht, wie die Spekulation, die diese Neuheiten meist auf den Markt bringt, sich bestrebt, das oft ganz wertlose Zeug mit einem Schein des Geheimnisvollen zu umgeben, um ihm zu einem, wenn auch noch so kurzen, Scheinleben zu verhelfen, Aber dem Apotheker die Schuld geben, dass er so wenig thut, den Wert oder Unwert dieser Sachen zu erforschen, ist nicht richtig. Der Wert wird auch in erster Linie nicht durch die pharmakognostische und chemische Untersuchung, so notwendig und wichtig sie auch sonst sind, erkannt, sondern durch die medizinische Prüfung, die dem Apotheker nicht zusteht, und auch die chemische Analyse ist, natürlich Ausnahmen zugegeben. wie die ganze Chemie aus dem pharmaceutischen Laboratorium, ihrer Wiege, herausgewachsen.

Nun noch ein Wort über die Abbildungen. Ein kleiner Teil ist, mit Quellenangabe, von fremden Autoren entlehnt, eine weitere Anzahl aus des Verfassers früheren Werken herübergenommen und eine große Anzahl neu. Sie leisten in Schönheit und Genauigkeit das Höchste.

So sei das Buch allen Fachgenossen, die im Apotheker nicht nur den Kaufmann sehen, sondern die Sinn und Verständnis für die reiche Wissenschaft unseres Berufes haben, warm empfohlen.

Hartwig.

Günstige Offerte

gediegener Fachwerke zu sehr ermässigten Preisen. (Ausführliche Kataloge gratis u. franko.) [7] Schlechtendal-Hallies. Flora von Deutschland. 30 Origbde. M. col. Tfln. 1880-87. (Statt 266 M.) 180 M. Ilusemann-Hilger. Pflanzenstoffe. 2 Bde. 2. Aufl. Hlbfrzbd. (Statt 30 M.) 20 M. Archiv f. Pharmaeie. 1887. 1888. (Statt à 18 M.) à 7,50 M.

(Statt à 18 M) 7,50 M — Dasselbe. 1878-81. (St.72 M) 24 M Gorup-Besanez. Lehrb. d. Chemie. 3 Bde. 1874-76. Hlbfrzbd. (Statt 44 M)

Graham-Otto-Kolbe. Lehrb. d. org. Chemie. 2. Aufl. 3 Bde. 1878-84. Hlbfrzbd. (Statt 63 M) 35 M. Richter. Lehrb. d. anorgan. Chemie. 6. Aufl. 1889. Origbd. (Statt 9 M)

5,50 M. Bischoff. Handb. d. botan, Termino-

logie. 3 Bde. M. 77 Tfln. Lnwbd. Im Buchh. vergriffen. 17 M. Nees v. Esenbeck. Plantae officinal.

M. 432 col. Tfln. In 2 Fol.-Hlnwb. Der Text etw. stockfl., sonst schönes Expl. d. selt. Werkes. 66 M. Luerssen. Medicin. - pharmaceut.

Botanik. 2 Bde. 1879-82. Hlbfrzb. (Statt 42 M) 22 M

C. Winter, Antiquariat u. Buchhandl.,

Dresden-A.

## Wo herrscht Keuchhusten?



Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert Dr. Schmidt-Achert,

Apotheker

in Edenkoben.

Tinct. Valerian. & rad. Valerian. Hercyn, sowie homöopath. und alle Tincturen Ph. G. H.

Blankenburg a. Harz.,

Dr. Wennen & Li

Dr. Weppen & Lüders.

## Einwickelpapiere,

eleg. Farben, 5 Ko. frei & 5.
Oberwesel a. Rh. Fr. Reusch.
Rhein- und Moselweine,
eigenes Wachstum.

# Dialytisches Injections-Ergotin,

schmerzlos.

[\*]

Bad Neuenahr: E. Bombelon. Würzburg: L. Oberhäuser. Augsburg: A. Hornstein. München: M. Hiendlmaier.

Wien: C. Haubner.

Strassburg, Els.: Henn & Kittler. Berlin: C. Kaufmann.

Basel: A. Huber.

Dresden: Gebr. Stresemann. Freiburg, Baden: E. Kopp.

## Verbandflanelle,

68 cm breit, pr. Meter von 65 Pfg. an.

## Verbandgaze,

98/118 cm br., p.Stück (40m) v.M. 5 an.

## Cambric und Callico.

= Proben und Preisliste franko. = MICHAEL BAER, Wiesbaden.

## Trichinen-Mikroskope

von Dr. H. Hager,



Vergrösserung: 50-200 Lin.24 M. 50-300 " 27 "

Bakterien-Mikroskope mit Systemen 4-7 und Oel-Immersion, 3 Ocularen, Vergrösserung: 50—1500 Linear mit Abbe'schem

Beleuchtungsapparat 140 M. Illustrirte Preiscourante franco

und gratis. Friedrichstr.95.

## ED. MESSTER, Berlin, Friedrichstr. 99, Optiker u. Mechaniker

für hiesige u. auswärtige Universitäten. Prämiirt mit dem 1. und 2. Preis Sidney 1879.

# Warmbrunn, Quilitz & Co.



40. Rosenthalerstrasse 40.

BERLIN, C.

- Neu! ---



Gährungs-Saccharometer nach Einhorn, zur Bestimmung des Zuckers

Geaichte Gewichts - Alkoholometer nach der neuen Verordnung. Normal-Saccharometer zur Bestimmung des Quotienten in Syrup u. Melasse. Normal-Thermometer in Sätzen, von  $0-100^1/2$ ,  $100-200^1/2$ ,  $200-300^1/2$ ; jedes Instrument mit Eispunkt versehen und von der Physikaltechn. Reichsanstalt geprüft und gestempelt.

# Prof. Sommerbrodt's Kreosotcapseln

Engros.

BARRIE (BARRIERE) (BARRIERE)

gegen Lungentuberkulose empfohlen.

Export.

[5]

Capsulae gelatinosae elasticae et durae

Perles gelatineuses empfiehlt

Berliner Capsules-Fabrik,

Berlin C., Spandauerstr. 76. Älteste deutsche Capsules-Fabrik,

gegründet 1835. Ausstellungen 1888: Melbourne — Barcelona — Brüssel

# NONENCENTRAL CONTRACTOR (CONTRACTOR CONTRACTOR (CONTRACTOR)

# Einband-Decken

# Archiv der Pharmacie

ganz in der bisherigen Ausführung, Kaliko-Decken mit vorgedrucktem Titel und Rückentitel in Goldschrift, können gegen Einsendung von 70 Pf. in Briefmarken franko bezogen werden

von dem

Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, BERLIN SW. 12, Zimmerstrasse 3/4.

1889. Februar. 1

# ARCHIV DER PHARMACIE.

## Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XVI. Jahrgang, Bd. 227, Hft. 3. (3. Reihe, Bd. 27, Hft. 3.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin. Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

# Inhalt: A. Originalmitteilungen.

| W. Brandes, Prüfung des Kreosof<br>Dr. Emil Pfeiffer, Aufsicht des<br>Dr. E. Bosetti, Über Ammoniumb<br>II. C. Vielhaber, Hydrargyrum ox | Kenntnis des Dammarharzes       97         s   |
|--|--|
| Seite<br>L. de Koninck, Zur Prüfung  | Dr. Adolf Baginsky, Zur  |
| des Äthers   | Biologie der normalen Milch- kotbakterien . 128  Dr. S. Groll, Untersuchungen über den Hämoglobingehalt des Blutes bei vollständiger Inanition |
| H. Hager und R. Böttger, Prüfung d. Harns auf Zucker 127  H. Eckenroth, Über die chem. Zusammensetzung des echten Weinessigs             | rücksichtigung der durch den<br>Gebrauch verzinnt. Konserve-<br>büchsen d. Gesundheit droh.<br>Gefahren  |

| , s  | Seite . Seit  | £3 |
|--|---|----|
| Prof. A. Kast, Sulfonal, ein<br>neues Schlafmittel   | Campari, Stickoxydulgas 13  |    |
| ein therapeut. Ersatzmittel d.<br>Chrysarobins und der Pyro-<br>gallussäure                      | datum   | 9  |
| Hénoque und Frédet, Ein einfaches Verfahren, Zähne schmerzlos auszuziehen                        | aus Jodkalium mit Zinkamalgam   | 0  |
| Dr. Herard, Jodpillen gegen  | Halogenverb. d. Magnesiums 140  | 0  |
| Dr. M. Ernye, Terpentinöl als<br>Hämostaticum b. Nasenbluten 1                                   | verhältnis v. Strontiumnitrat<br>in Alkohol 140   | 0  |
| Dujardin-Beaumetz, Geg. Migräne  | Dr. J. W. Roosevelt, Kalium-<br>kobaltinitrit   | 0  |
| C. F. Boehringer & Söhne,<br>Eseridin  | Dr. Dreschfeld, Pyrodin 14:<br>Dr. E. Schunck, Phyllotaonin 14:<br>Dr. R. H. Chittenden, Phy- |    |
| mann, Zur Statistik des<br>Arzeneimittelverbrauchs 135, 1  | siologische Wirk. d. Uranium-<br>salze  | 1  |
| Raynaud, Eine Kupfervergift.<br>durch d. Genufs grün. Bohnen 1<br>Riban, Die Bestimm, d. Zinks 1 |   | 1  |
| Bardet, Eschscholtzia californ. 1<br>Raulin, Die Entfärbung von                                  |   |    |
| Farbstoffen durch Mikroorganismen  | des Tolubalsams mit Storax<br>oder Harzen   | 2  |
| C. Bi  | Gücherschau. Seite  | .0 |
| Die Prüfung der chem. Reagentie<br>Chemiker der chem. Fabrik                                     | ien auf Reinheit. Von Dr. C. Krauch,<br>E. Merck in Darmstadt 142                             | 2  |
| Formulae Magistrales Berolinense<br>Die natürlichen Pflanzenfamilien n                           | ses   |    |
| A. Engler und K. Prantl.   | naturgetreuen Abbildungen mit kurz  | }  |
|  | geben von G. Papst  |    |

# Anzeigen.

# Bach & Riedel,

BERLIN S., Alexandrinenstr. 57.

Emailleschmelzerei u. Schriftmalerei. FABRIK und LAGER

pharmaceut., chemischer, physikalischer Apparate, Geräthschaften u. Gefässe.

Vollständige Einrichtungen für Apotheken u. Laboratorien.

Ergänzung einzelner Standgefässe nach Muster. Medicinglas in sauberer Arbeit.

Reelle Bedienung. - Solide Preise.

# ARCHIV DER PHARMACIE.

27. Band, 3. Heft.

## A. Originalmitteilungen.

Mitteilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und pharmaceutischen Institut der Universität Erlangen.

## 11. Zur chemischen Kenntnis des Dammarharzes.

Von Bernhard Graf.

Die erste Kenntnis vom Dammarharz liefert eine Beschreibung von Rumphius auf Amboina (Molukken), welche schon Ende des 17. Jahrhunderts verfast wurde. In Europa wurde dasselbe jedoch erst seit dem 2. Jahrzehnt dieses Jahrhunderts eingeführt und ist erst seit dieser Zeit Gegenstand näherer Untersuchungen gewesen.

Es sind hier die Arbeiten von Bilz<sup>1</sup> und Schrötter<sup>2</sup> zu nennen, welche schon vor längerer Zeit ausgeführt worden sind und sich in der Hauptsache bloß mit dem Studium der morphologischen und physikalischen Eigenschaften des Dammarharzes befassen. Mehr auf die chemische Zusammensetzung Rücksicht nehmend sind die Untersuchungen von Dulk<sup>3</sup> und Franchimont. <sup>4</sup> Es sollen aus diesem Grunde auch die Resultate derselben hier in Kürze aufgeführt werden.

Nach Dulk bleibt bei der Behandlung des Dammars mit heißem Alkohol von  $80^{\circ}$  als Rückstand ein reiner Kohlenwasserstoff ( $C_{45}H_{72}$ ) (Dammaryl). In der Lösung findet sich Dammarylsäure ( $C_{36}H_{60}O_3$ ) welche bei ungefähr  $60^{\circ}$  schmilzt. Absoluter Alkohol löst Dammarin oder wasserfreie Dammarylsäure  $C_{40}H_{64}O_3$ , ein ebenfalls bei  $60^{\circ}$  schmelzendes Harz.

Beim Erwärmen des Dammars mit Äther bleibt das bei 2150 schmelzende Dammarylhalbhydrat  $(C_{10}H_{16})_8(OH)_2$  zurück. Die nicht

<sup>1</sup> Neues Journ. d. Pharm. v. Trommsdorff 20, p. 37.

<sup>Poggen d. Annalen 59, p. 72.
Journ. f. prakt. Chemie 45, p. 16.</sup> 

<sup>4</sup> Fehling, Handwörterbuch d. Chemie, Bd. II.

näher beschriebenen Verbindungen  $(C_{10}H_{16})_4(OH)_2$  und  $(C_{10}H_{16})_2(OH)_2$  will derselbe durch Behandlung des Dammaryls mit Wasserdampf von  $110^{\circ}$  erhalten haben. Die Angaben Franchimont's stimmen im wesentlichen mit den Resultaten Dulk's oberein. So ist nach ihm im Dammarharz ebenfalls ein reiner Kohlenwasserstoff, von der Formel  $C_{10}H_{16}$ , vorhanden, den er durch Ausziehen des Harzes mit absolutem Alkohol als Rückstand erhalten hat.

Indem Franchimont die Auflösung des Dammars in absolutem Alkohol anhaltend mit weingeistiger Ätzkalilösung erwärmte, dann mit Wasser verdünnte, erhielt er das Salz  $C_{36}H_{38}O_5K_2$  als amorphen Niederschlag. Durch dieselbe Behandlung stellte er auch Salze mit der oben genannten Dammarylsäure dar. Durch Auskochen des Dammars mit konzentrierter Essigsäure will Franchimont eine krystallisirte Verbindung erhalten haben, die er aber nicht näher beschreibt.

Auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Prof. Dr. Hilger, unternahm ich es, weitere Beiträge zur chemischen Kenntnis des Dammarharzes zu liefern. Da die bisherigen Untersuchungen meist Sorten von unbestimmter botanischer Abstammung betrafen, verschaffte ich mir Proben von verschiedenen Handelshäusern Deutschlands, um von vornherein zu sehen, ob dieselben in morphologischer und physikalischer Beziehung weit auseinandergehende Eigenschaften zeigten.

Zur Untersuchung gelangten nur Sorten ostindischen Ursprungs (Dammara orientalis Don., Pinus Dammara Willd.), welche ausschließlich im Handel vorkommen; und zwar Borneo (2 Sorten), Batavia (1 Sorte), Singapore (2 Sorten). Morphologisch entsprachen sie sämtlich, abgesehen von größerer oder geringerer Reinheit, den in unseren pharmakognostischen Werken gemachten Angaben. Es waren gelbliche, klar durchsichtige Stücke oder Körner von sehr verschiedener Größe. Sie besaßen nur geringe Härte, waren sehr spröde und ließen sich leicht zu einem feinen weißen Pulver zerreiben. Das spez. Gewicht schwankte zwischen 1,03 und 1,12. Die Schmelztemperatur lag bei 1450 bis 1500. Das Harz zeigte sich vollständig geruchlos und frei von ätherischem Öl.

Einer eingehenden Untersuchung wurden nun die verschiedenen Sorten bezüglich ihrer Löslichkeit unterzogen und hierzu Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und wasserfreie Essigsäure verwendet. Es stellte sich hierbei heraus, daß auch gegen Lösungsmittel das Verhalten der verschiedenen Sorten ein ziemlich gleichartiges ist. Die geringen Abweichungen, welche konstatiert wurden, erwiesen sich bei allen Sorten gegen diese sechs Lösungsmittel als gleichmäßig und mußten somit auf die verschiedene Reinheit der Sorten zurückgeführt werden.

Bei keiner der fünf vorgenannten Proben wurde also eine hervortretende Verschiedenheit im Verhalten gegen Lösungsmittel bemerkt, die zu einer ferneren eingehenden Untersuchung berechtigt hätte. Von Bedeutung war es nur noch, zu erfahren, ob die durch die vorschiedenen Lösungsmittel bewirkten Auszüge irgend einen krystallisierbaren Stoff enthielten, und wurden deshalb sämtliche Lösungen zur freiwilligen Verdunstung hingestellt. Das Resultat war bei der ganzen Versuchsreihe ein negatives. Auch aus Eisessig, mit welchem Franchimont Krystalle erhalten haben will, die er übrigens nicht näher beschreibt, kamen nur ölige und harzige Massen ohne die Spur eines Krystalles zur Abscheidung.

Auf Grund dieses Ergebnisses wurde nun davon abgesehen, eine weitere Untersuchung mit Hilfe von Lösungsmitteln anzustellen. Es wurde vielmehr für zwecklos erachtet, auf diesem früher betretenen Wege aus dem Dammar Stoffe zu isolieren, die sowohl in der Art ihrer Darstellung als auch in ihrer äußeren Erscheinung keine Gewähr für ihren Charakter als chemische Individuen boten. Eigene in dieser Richtung vorgenommene Versuche bestätigten diese Auffassung. So geben die alkoholischen Auszüge je nach der Konzentration des Alkohols, nach der Temperatur desselben und nach der Länge der Einwirkung verschiedene Produkte, von denen keines krystallisiert erhalten werden kann. Es ist also wohl ziemlich willkürlich, diese amorphen Körper als chemische Individuen anzusehen und sie einfach mit Säure, Säurehydrat, Halbhydrat etc. zu bezeichnen. Von Interesse bei dieser Art der Untersuchung war nur, daß es möglich sein soll, einen reinen Kohlenwasserstoff aus dem Dammar abzuscheiden. Sowohl Dulk als Franchimont wollen ihn als Rückstand erhalten haben, indem sie das Harz mit Alkohol extrahierten. Nach Dulk hat er die Formel C45H72, nach Franchimont: C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>.

Es wurde vor allem zur Entscheidung dieser Frage folgender Versuch gemacht:

50 g des feingepulverten Harzes wurden mit reinem Sand vermischt und in einem Soxhlet'schen Apparate mit Alkohol von 90 Proz.

100

extrahiert. Der Rückstand wurde dann noch mit heißem Alkohol auf dem Filter ausgewaschen, bis ein Versuch zeigte, daß nichts mehr in Lösung ging, und dann der in Alkohol unlösliche Teil durch Behandeln mit Benzol, in welchem er vollständig löslich war, von den Unreinigkeiten des ursprünglichen Harzes befreit. Er wurde dann durch Trocknen bei 100° als rein weißer, fast geruchloser Körper erhalten.

Die Elementar-Analyse ergab folgendes Resultat:

|                 | I.    | П.    | III.  | Mittel. |
|-----------------|-------|-------|-------|---------|
| $\mathbf{C}$    | 85,19 | 85,36 | 85,25 | 85,26   |
| $_{\mathrm{H}}$ | 12,10 | 12,32 | 11,98 | 12,13   |
| 0               | 2,71  | 2,32  | 2,77  | 2,61.   |

Das Ergebnis dieses Versuches ist also ein Körper mit allerdings sehr hohem Kohlenstoffgehalt, der aber doch nicht frei von Sauerstoff ist.

Andere Versuche, in dem Dammarharz das Vorhandensein eines reinen Kohlenwasserstoffs, welches ja der Natur des Harzes nach kaum vermutet werden kann, zu ermitteln, sollen später beschrieben werden.

Es wurde jetzt dazu übergegangen, Versuche anzustellen, ob es nicht möglich sei, aus dem Dammarharz einen Körper mit dem ausgesprochenen Charakter einer Säure zu isolieren.

#### Versuch I.

Dammarpulver wurde in eine konzentrierte weingeistige Lösung von Kaliumcarbonat eingetragen und eine Stunde in einem Kolben mit Rückflußkühler erhitzt. Das Filtrat wurde eingedampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und diese Lösung mit Essigsäure übersättigt. Es trat nur eine geringe Trübung ein.

#### Versuch II.

Das Harzpulver wurde in eine konzentrierte wässerige Lösung von Kaliumcarbonat eingetragen und eine Stunde im Wasserbade erhitzt. Das Filtrat gab auf Zusatz von Essigsäure keine Ausscheidung. Es wurde kein in Wasser lösliches Salz gebildet.

Dasselbe Resultat gab ein dritter Versuch mit einer 10 proz. wässerigen Atzkalilösung.

Diese Versuche wurden nun in der Weise fortgesetzt, daß allmählich mit der Konzentration der Lösungen zurückgegangen wurde. Da zeigte sich denn, daß Ausscheidungen durch die Essigsäure in zunehmender Menge hervorgerufen wurden, die wohl nur von einer an das Alkali gebunden gewesenen Harzsäure herrühren konnten. Dieselben gingen auf Zusatz von Alkali wieder in Lösung und wurden umgekehrt durch Säuren wieder abgeschieden. In diesem Verhalten war der Charakter einer Säure deutlich ausgeprägt und es wurde deshalb dieser Körper einer eingehenden Untersuchung unterzogen.

Durch fortgesetzte Versuche, welche Lösung die geeignetste zur Aufnahme der Säure sei, hatte sich herausgestellt, daß eine 4 bis 5 proz. wässerige Lösung von Kaliumcarbonat die besten Ergebnisse lieferte und es wurde nun mit einer solchen die Bereitung einer größeren Menge der Säure begonnen.

1 kg des gepulverten Harzes wurde in etwa 3 kg einer Lösung, welche 5 Proz. kohlensaures Kali enthielt, eingetragen und 2 bis 3 Stunden in der Kochhitze unter Ersetzen des verdampfenden Wassers Dann wurde filtriert und aus dem Filtrat die Harzsäure durch Zusatz von Essigsäure abgeschieden. Diese Behandlung wurde so oft wiederholt (etwa sechsmal), bis keine Abscheidung mehr wahrzunehmen war.

Die ganze Menge der Harzsäure wurde dann durch anhaltendes Auswaschen vom Kaliumacetat befreit, durch Behandlung mit Alkohol, in welchem sie vollkommen löslich war, gereinigt und schliefslich bei 1000 getrocknet.

Die zunächst ausgeführten Elementar-Analysen lieferten folgendes Resultat:

|              | I.    | II.   | III.    | Mittel. |
|--------------|-------|-------|---------|---------|
| $\mathbf{C}$ | 72,47 | 72,56 | . 72,29 | 72,44   |
| $\mathbf{H}$ | 10,75 | 11,16 | 11,01   | 10,97   |
| O            | 16,78 | 16,28 | 16,70   | 16,58.  |

Es fragte sich nun, ob es möglich war, Verbindungen dieser Säure mit Metallen, die ja zur Charakterisierung derselben unbedingt notwendig waren, in reinem Zustande zu gewinnen. Da diese Körper sämtlich auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen sind, muß schon die Art ihrer Darstellung Gewähr für ihre Reinheit bieten, für ihre Reinheit insofern, als sie uns Gewissheit gibt, dass die Salze frei von überschüssiger Harzsäure oder überschüssiger Basis sind. Es ist dies eine Schwierigkeit, die von den Autoren früherer Arbeiten ganz übersehen wurde, so dass der Wert ihrer Versuche in dieser Richtung vollständig in Frage gestellt wird.

Wenn z. B. Franchimont ein Kaliumsalz einfach so darstellt. daß er Dammar oder den mit Alkohol daraus erhaltenen und als Säure angesprochenen Körper mit alkoholischem Kali digeriert und aus dieser alkoholischen Flüssigkeit das Salz mit Wasser ausfällt, so werden doch jedem berechtigte Zweifel an der Reinheit dieses Salzes aufsteigen.

Es ist doch mehr als wahrscheinlich, und ein Gegenbeweis kann kaum erbracht werden, dass mit der Kaliumverbindung (wenn sich überhaupt eine im Niederschlage befindet) auch unzersetztes Harz mit ausgefällt wird.

Es wurde nun versucht, auf eine den oben gestellten Anforderungen entsprechende Weise zunächst Alkalisalze zu erhalten und aus diesen vielleicht Salze der Schwermetalle durch doppelte Umsetzung.

Da die harzsauren Alkalien weder aus wüsseriger noch aus alkoholischer Lösung als Fällungen zu erhalten sind, so mußte versucht werden, sie durch Neutralisation zu gewinnen.

Es wurde ein Teil der Säure mit Wasser angeschüttelt und dann tropfenweise Ätzkalilösung bis zur neutralen Reaktion zugesetzt. Hier zeigte sich wieder eine Eigentümlichkeit der harzsauren Alkalien, die es sogar als unmöglich erscheinen liefs, sie in reinem Zustande darzustellen. Es ergab sich bei diesem Versuche, dass die Alkalisalze dieser Harzsäure überhaupt nicht in neutraler Lösung bestehen können, sondern zur Lösung immer einen Überschufs an Alkali nötig haben. Versucht man eine durch überschüssiges Alkali bewirkte Lösung der Säure mit irgend einer Säure zu neutralisieren, so wird, noch ehe die neutrale Reaktion eingetreten ist, eine Fällung stattfinden, von welcher man nicht mit Sicherheit behaupten kann, ob sie reines Salz oder ein Gemisch desselben mit Säure ist. Da auch dieser Weg, reine Alkalisalze zu erhalten, versperrt war, wurde überhaupt davon abgestanden und versucht. Salze der Erdalkalien und Schwermetalle auf direktem Wege darzustellen.

Als erster Versuch wurde eine alkoholische Lösung der Säure mit einer ebenfalls alkoholischen Lösung von Bleiacetat versetzt. Ein sofort eintretender reichlicher Niederschlag zeigte, daß diese Methode mehr Aussicht auf Erfolg versprach. Da beide Lösungen mit einem Alkohol gleicher Konzentration bereitet waren, konnte ja der Niederschlag nur eine Bleiverbindung der Säure sein, und diese ließ sich leicht durch Waschen mit Alkohol rein erhalten.

Des weiteren wurden nun die essigsauren Salze der Erdalkalimetalle zu den Versuchen verwendet. Es zeigte sich bei diesen, daß sie sich in ihrem Verhalten an die Alkalien anschlossen. Die Salze derselben mit der Harzsäure sind in Alkohol löslich. Mit Baryumacetat entstand zwar in ganz konzentrierter Lösung eine Fällung, die sich aber beim Verdünnen mit Alkohol auflöste. Mit Magnesiumacetat entstand ebenfalls kein Niederschlag. Es gaben also offenbar nur die Schwermetalle mit dieser Säure in Alkohol unlösliche Verbindungen. So wurden Blei-, Kupfer- und Zinksalz dargestellt und die beiden ersteren zu Molekularbestimmungen verwendet.

Nach einem vorausgegangenen qualitativen Nachweis der betreffenden Metalle in den Salzen wurde zu den quantitativen Bestimmungen übergegangen. Es ergaben sich dabei folgende Werte:

Um die Überzeugung zu haben, daß auch die Säure als solche in die Verbindung übergegangen war, wurde noch eine Elementar-Analyse des Bleisalzes ausgeführt. Dieselbe fiel ganz zufriedenstellend aus, ergab für PbO den Wert III (42,56) und für die Säure C = 72,0 Proz., H = 10.36 Proz.

Es fragte sich nun, wenn den Salzen der Charakter konstanter Verbindungen zugesprochen werden sollte, ob die erhaltenen Werte für Pb und Cu im Verhältnis des Atomgewichts der Metalle zur Elementar-Zusammensetzung der Säure übereinstimmten. Auch hier wurden bei der nun folgenden Berechnung der Molekulargröße Resultate erhalten, die einen Zweifel an der einheitlichen Zusammensetzung der Säure und ihrer Salze nicht mehr zuließen.

Nach der Elementar-Analyse erhält die Säure genau die empirische Formel C6H11O.

Zufolge der erhaltenen Resultate sind:

| ın    | 100 | Tellen    | Po-Saiz: |
|-------|-----|-----------|----------|
| Säure |     | PbO       | Pb       |
| 57,55 |     | $42,\!45$ | 39,40    |

In 100 Teilen Cu-Salz:

| Säure | Cu   | CuO |        |
|-------|------|-----|--------|
| 77,85 | 22,1 | .5  | 17,68. |

Auf 100 Teile Säure kommen demnach:

Pb 68,46 Cu 22,71.

Danach ist die Zusammensetzung der Salze folgende:

| $\mathbf{C}$ | $\mathbf{H}$ | O     | Metall    |
|--------------|--------------|-------|-----------|
| 72,44        | 10,97        | 16,58 | 68,46 Pb  |
| 72,44        | 10,95        | 16,58 | 22,71 Cu, |

aus welcher sich die Molekulargröße berechnet, wie folgt:

|              | Bleisalz:       | Kupfersalz     |
|--------------|-----------------|----------------|
|              | $\times 3$      | $\times 3$     |
| $\mathbf{C}$ | 6 = 18          | 6 = 18         |
| $\mathbf{H}$ | 11 = 33         | 11 = 33        |
| O            | 1 = 3           | 1 = 3          |
| Met.         | 0.33 = 0.99 = 1 | 0.359 = 1.077. |

Vorstehende Tabelle zeigt, daß die gefundenen Werte für Cu und Pb übereinstimmend die dreifache Größe der einfachen Formel verlangen. Vergleicht man die nach den Formeln  $C_{18}H_{31}O_3Pb$  und  $C_{18}H_{31}O_3Cu$  (nach welchen man sich  $2\,H$  durch Metall ersetzt denkt) berechneten Werthe für Cu und Pb mit den gefundenen, so erhält man:

#### Berechnet:

Cu 17,69 Pb 41,23.

Gefunden:

Cu 17,68 Pb 39,40.

Nach vorstehenden Ergebnissen besteht also kein Zweifel mehr, daß in dem Dammarharz eine zweibasische Säure von der Formel  $\mathrm{C_{18}H_{33}O_3}$  sich findet. Von Versuchen, den Charakter des Sauerstoffatomes, welches an (nicht durch Metalle ersetzbaren) Wasserstoff gebunden ist, durch Substitutionsversuche näher zu erforschen, mußte wegen Mangel an Material vorläufig abgesehen werden.

Die Säure, welche nur zu ca. 1 Proz. im Dammarharz vorhanden ist, stellt zerrieben ein gelbliches geruchloses Pulver dar. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform. Ihre Lösungen röten Lackmuspapier. Sie ist nicht ohne Zersetzung schmelzbar und vermag nicht, aus irgend einem Lösungsmittel zu krystallisieren. Sie

bildet mit den Alkalien in alkalischem Wasser und in Alkohol lösliche Ihre mit Erdalkalien gebildeten Salze sind in Alkohol löslich und nur die Salze der Schwermetalle sind weder in Wasser, noch in Alkohol oder Äther löslich.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung trat nun zunächst die Frage in den Vordergrund, welcher Natur der nach dem Ausziehen der Säure verbliebene Rückstand sei. Derselbe wurde in folgender Weise weiter behandelt:

Nach sorgfältigem Auswaschen mit heißem Wasser wurde der in Alkohol lösliche Theil vollständig ausgezogen (bis eine Probe ergab, daß nichts mehr in Lösung ging). Was hierbei noch ungelöst blieb, wurde durch Lösen in Benzol, Filtrieren und Eindampfen von Unreinigkeiten befreit. Beide Produkte wurden dann bei 1000 vollständig getrocknet.

Der durch Alkohol ausgezogene Teil des Rückstandes stellte ein gelbes Harz dar, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur erweichte und sich in der Kälte zu einem gelblich-weißen Pulver zerreiben ließ. Seine Schmelztemperatur liegt schon bei 610. Die Elementar-Zusammensetzung geht aus folgenden Bestimmungen hervor:

|              | I.        | $\coprod$ . | III.      | Mittel. |
|--------------|-----------|-------------|-----------|---------|
| $\mathbf{C}$ | $78,\!56$ | 78,32       | $78,\!35$ | . 78,41 |
| $\mathbf{H}$ | 11,62     | 11,85       | 12,05     | 11,84   |
| O            | 9,82      | 9,83        | 9,60      | 9,75.   |

Die Frage nun, ob dieser Körper nur eine chemische Verbindung oder ein Gemenge darstellte, mußte vorläufig unerörtert bleiben, denn daß er sich mit Hilfe von Lösungsmitteln nicht weiter zerlegen ließ, konnte nicht als genügender Beweis für seine einheitliche Zusammensetzung angesehen werden.

Von Wichtigkeit aber war es, festzustellen, in welcher Eigenschaft der Sauerstoff in dem Produkt vorhanden war; ob ihm ein säurebildender Einfluss zukam oder ob er in Form von Alkoholgruppen darin sich befand.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst das Verhalten des Körpers gegen Basen studiert und zuerst ein Versuch angestellt, bei welchem zugleich eine schon auf Seite 102 erwähnte und noch der Erörterung bedürftige Frage ihre Erledigung finden konnte. Es wurde dasselbe Experiment ausgeführt, welches Franchimont in Anwendung brachte, um sein Kaliumsalz darzustellen. Etwa 10 g des Körpers wurden mit einer 5 proz. alkoholischen Ätzkalilösung vier Stunden auf dem Dampfbade erhitzt, dann Wasser zugesetzt und der Niederschlag auf dem Filter gesammelt; das Filtrat wurde zur späteren Untersuchung bei Seite gestellt.

Vor allem wurde bei der ferneren Behandlung des Niederschlags auf das Auswaschen die größte Sorgfalt verwendet, da das schmelzende Harz beim Erkalten die Flüssigkeit einschließt und zähe zurückhält. Der Niederschlag wurde deshalb auf dem Dampfbade mehrmals mit Wasser ausgezogen, bis keine alkalische Reaktion mehr zu bemerken war, dann getrocknet und zerrieben und in diesem Zustande nochmals auf dem Filter gut ausgewaschen. Er wurde nun getrocknet und dann in vorschriftsmäßiger Weise verascht. Bei Untersuchung der Asche bestätigte sich die bereits Seite 102 ausgesprochene Vermutung, daß mit dem Niederschlag möglicherweise überhaupt kein Kaliumsalz ausfalle, vollständig. Es fand sich in derselben Calcium (vom ursprünglichen Harz herrührend), Kalium aber nicht. War somit auch die Annahme widerlegt, dass der Niederschlag ganz oder zum Teil aus einer Kaliumverbindung bestehe, so stand damit noch lange nicht fest, dafs beim Behandeln dieses Körpers mit alkoholischem Kali überhaupt kein Salz gebildet werde. Viel eher als im Niederschlag konnte sich dasselbe im Filtrate befinden.

Aber auch hier stellte sich heraus, da beim Übersättigen dieser Flüssigkeit mit Säuren absolut keine Ausscheidung zu bemerken war (herrührend von einer in Freiheit gesetzten Harzsäure), daß eine Salzbildung nicht stattgefunden hatte.

Auch die zur Vergewisserung noch einmal angewendete Behandlung mit einer 5 proz. Lösung von Kaliumearbonat, welche ja zur Darstellung der vorn beschriebenen Säure gedient hatte, schloß sich in ihrem Ergebnis dem vorhergehenden an. Mit Alkali ging also der Körper keine Verbindungen ein.

Danach liefs sich zwar kaum erwarten, daß er gegen Schwermetalle und alkalische Erden ein anderes Verhalten zeigen werde, jedoch wurden auch diese Versuche ausgeführt.

Die alkoholische Lösung des Körpers wurde mit den ebenfalls alkoholischen Lösungen der essigsauren Salze der Erdalkali- und Schwermetalle versetzt (ganz so, wie vorn bei der Säure verfahren wurde).

In keinem Falle war ein Niederschlag zu bemerken.

Aus allen diesen Versuchen kann man demnach mit Sicherheit den Schluss ziehen, dass der in Alkohol lösliche Teil des Harzes nicht als Säure bezeichnet werden kann. Es geht außerdem aus ihnen hervor, dass die Verseisbarkeit des Dammarharzes mit Alkalien keine so umfangreiche ist, als man anzunehmen geneigt ist, da ja die durch Alkalien ausgezogene Harzsäure nur einen sehr geringen Teil (1 Proz.) des ganzen Harzes ausmacht.

Ein weiterer Aufschlufs über den Charakter des Sauerstoffs in dem durch Alkohol ausgezogenen Produkte war von den sich hieran reihenden Versuchen, Acetylgruppen in den Körper einzuführen und die Anzahl derselben zu bestimmen, zu erwarten.

Etwa 10 g des feingepulverten Materials wurden mit Acetylchlorid im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur trat eine heftige Reaktion ein und es fand vollständige Lösung statt. Durch Eingießen der Lösung in Wasser wurde die Acetylverbindung als braune, feste, zerreibliche Masse ausgeschieden. Dieselbe wurde durch Auswaschen, Reinigen mit Alkohol und Trocknen bei 1000 in reinem Zustande erhalten und konnte so zur Bestimmung der aufgenommenen Acetylgruppen verwendet werden. Es geschah dies durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge und Titrieren des verbrauchten Ätzkalis.

Es wurden zwei Bestimmungen ausgeführt und zu jeder genau 1,000 g der Verbindung genommen. Die Verseifung geschah mit 10 g einer alkoholischen Kalilauge, von welcher 1 g einem Kubikcentimeter Normal-Salzsäure entsprach, und wurde nach vierstündigem Erwärmen auf dem Dampfbade als vollendet betrachtet. Die Masse wurde mit Wasser auf dem Dampfbade so oft extrahiert, bis der letzte Auszug keine alkalische Reaktion mehr zeigte, und die vereinigten Auszüge mit 10 ccm Normal-Salzsäure versetzt. Die jetzt zum Titrieren der überschüssigen Salzsäure nötige Menge KOH mußte direkt den Verbrauch desselben zur Bindung der Acetylgruppen angeben.

Es wurden verbraucht:

bei Bestimmung 1 = 23,3 ccm   
, 2 = 23,7 ccm 
$$^{1}/_{10}$$
-Normal-KOH.   
Mittel = 23,5 ccm.

Die Berechnung ist nun folgende: In 23,5 ccm  $^{1}/_{10}$ -Normal-Kalilauge ist enthalten 0,131 KOH. Die entsprechende Menge CH $_{3}$  CO,

welche also in 1 g der Verbindung enthalten war, ist demnach 0,103, oder 10,3 Proz.

Mit diesem Prozentgehalt wurde nun derjenige verglichen, welcher durch Berechnung gefunden wird, unter der Annahme, daß sämtlicher Sauerstoff an ersetzbare Wasseratome gebunden ist.

Aus der Elementar-Analyse des ursprünglichen Körpers würde die Formel:

$$C_{22}H_{40}O_2$$

abzuleiten sein und für die Acetylverbindung die Formel

$$\mathrm{C}_{22}\mathrm{H}_{38} \frac{\mathrm{OCH_3CO}}{\mathrm{OCH_3CO}}$$

Molekulargewicht der letzteren = 420.

Molekulargewicht von  $2(CH_3CO) = 86$ .

Hieraus berechnet sich unter oben erwähnter Annahme die Menge  $\mathrm{CH_{3}CO}$  in der Verbindung zu

#### 20,05 Proz.

Ein Vergleich ergibt, dass die gefundene Menge mit ziemlicher Genauigkeit mit der Hälfte der berechneten übereinstimmt.

Somit ist nur die Hälfte des in dem Körper enthaltenen Sauerstoffs in Form von Alkoholgruppen darin vorhanden. In welcher Form der andere Teil darin enthalten ist, entzog sich vorläufig der Untersuchung.

Der in Alkohol lösliche Teil des Dammarharzes stellt demnach einen sauerstoffhaltigen Körper dar, der zum Teil einen alkoholartigen Charakter, nicht aber den einer Säure trägt.

Was nun den Teil des Harzes betrifft, welcher bei der Behandlung mit Alkohol ungelöst geblieben war, so stellte derselbe ein weißes, sprödes, leicht zu einem feinen Pulver zerreibliches Harz dar, dessen Schmelzpunkt sich nach drei übereinstimmenden Bestimmungen zwischen 1440 und 1450 befand. Seine Elementar-Zusammensetzung ergab sich aus folgenden Analysen:

|              | I.    | II.       | III.   | Mittel. |
|--------------|-------|-----------|--------|---------|
| $\mathbf{C}$ | 85,84 | 85,96     | 86,06  | 85,95   |
| H            | 12,12 | $12,\!36$ | 12,43  | 12,30   |
| 0            | 2,04  | 1,68      | . 1,51 | 1,75.   |

Die mit diesem Körper angestellten Versuche waren, da ja der Sauerstoffgehalt ein äußerst geringer ist, im wesentlichen darauf gerichtet, eine sauerstofffreie Verbindung daraus zu erhalten.

Beim Lösen in Petroläther stellte sich heraus, daß ein kleiner Rückstand blieb. Es wurde deshalb filtriert und das erhaltene Produkt bezüglich seiner Elementar-Zusammensetzung untersucht. Es ergaben sich im wesentlichen dieselben Verhältnisse.

Bei einem zweiten Versuche wurde zunächst ein vollständig von sauerstoffhaltigen Körpern freier Petroläther durch Behandlung mit metallischem Natrium hergestellt. In diesem wurde dann das Harzpulver gelöst und beobachtet, ob diese Lösung beim Hinzufügen von metallischem Natrium (in kleinen blanken Stückchen) eine Reaktion erkennen liefs. Das war nicht der Fall, die Natriumstücke blieben vollkommen metallglänzend und eine zum Überfluß vorgenommene Verbrennung bestätigte auch, daß mit dem Körper keine Veränderung vorgegangen war.

Bei einem letzten Versuche wurde dieser Harzbestandteil nochmals einer Behandlung mit konzentrierter Ätzkalilösung unterworfen. Das Filtrat gab auf Säurezusatz keine Ausscheidung und auch hier schloß sich das Resultat der Elementar-Analysen vollständig denen der anderen Versuche an.

Die Ergebnisse aller dieser Experimente, welche sowohl mit ursprünglichem Harze als auch mit dem nach Ausziehen der Säure verbliebenen Rückstande gemacht wurden, sprechen also gegen die Existenz eines reinen Kohlenwasserstoffs im Dammarharz. Im übrigen zeigt sich der in Alkohol unlösliche, sauerstoffarme Teil des Dammarharzes, wie aus den vorhergehenden Experimenten hervorgeht, gegen chemische Agentien, welche ihn nicht vollkommen zersetzen, ziemlich indifferent und ohne ausgeprägte chemische Eigenschaften, welche ihn in irgend eine Klasse von Verbindungen verwiesen.

Zum Schluss wurden nun noch die durch Einwirkung verschiedener Agentien entstehenden Zersetzungsprodukte des Harzes einer Betrachtung unterzogen.

Es wurden zunächst die durch Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure entstehenden Produkte in verschiedenen Stadien der Einwirkung untersucht. Es konnte nur die Bildung von Oxalsäure in ziemlicher Menge nachgewiesen werden. Pikrinsäure, überhaupt Nitrokörper, waren in keinem Falle zu beobachten.

Eine Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde in der Weise ausgeführt, daß das in einer verdünnten Ätzkalilösung suspendierte Harzpulver nach und nach unter Erwärmen mit einer nicht zu konzentrierten Lösung von Kaliumpermanganat versetzt wurde, bis die Reaktion beendet war. Aus dem Filtrate schied sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in großer Menge eine Harzsäure aus, welche nach den Elementaranalysen einen wesentlich höheren Sauerstoffgehalt zeigte und deren Zusammensetzung der Formel  $C_{22}H_{38}O_6$  entsprach. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 120°.

Es folgte jetzt eine trockene Destillation des Harzes. Bei dieser bildete sich in reichlicher Menge ein grünes, fluorescierendes Öl, dessen Hauptmenge zwischen 200 bis 250° überging, welches aber keine konstant siedende Fraktion lieferte.

Die elementare Zusammensetzung desselben war

$$C = 84,95, H = 11,63, O = 3,42.$$

Das mit dem Öl geschüttelte Wasser zeigte saure Reaktion. Es wurde neutralisiert, eingedampft und der Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt. — Geruch nach Buttersäure.

Die trockene Destillation mit Zinkstaub lieferte ebenfalls ein fluorescierendes Harzöl und außerdem in reichlicher Menge ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas. Das letztere wurde bei der Untersuchung als Methan erkannt.

Die Ergebnisse der Untersuchung lassen sich folgendermaßen feststellen:

Eine Säure ist in dem Dammarharz, entgegen früheren Anschauungen und Untersuchungen, in nur geringer Menge (1 Proz.) vorhanden. Dieselbe entspricht der Formel

$$C_{18}H_{33}O_3$$

und ist, da nur zwei Wasserstoffatome durch Basen ersetzt werden können, eine zweibasische.

Den übrigen Bestandteilen des Harzes, von denen der in Alkohol unlösliche Teil ca. 40 Proz., der in Alkohol lösliche ca. 60 Proz. aus-

macht, kann, ebenfalls früheren Anschauungen entgegen, kein bestimmter chemischer Charakter, am wenigsten, nach dem Verhalten den Basen gegenüber, der von Säuren zugesprochen werden. Dem in Alkohol löslichen Teil des Harzes darf vorläufig die Molekularformel  $\mathrm{C}_{20}\mathrm{H}_{42}\mathrm{O}_2$  gegeben werden, in welcher ein Alkoholhydroxyl anzunehmen ist. Schmelzpunkt 61°0.

Die Anwesenheit eines reinen Kohlenwasserstoffs muß nach allen angestellten Versuchen in den jetzt im Handel befindlichen Sorten des Dammarharzes verneint werden. Der in Alkohol unlösliche Teil des Harzes ist nicht sauerstofffrei, besitzt den Schmelzpunkt 144 bis 1450.

## Prüfung des Kreosots.

Von W. Brandes, Hannover.

Bei der Bedeutung, welche das Kreosot in der letzten Zeit als Arzeneimittel gewonnen hat, ist es gewiß ein berechtigter Wunsch der Arzte, auch stets ein reines Kreosot mit Sicherheit in allen Apotheken erhalten zu können. Dies kann jedoch nur dann geschehen, wenn die Prüfung der Pharm. Germ. derartig ist, daß die Reinheit des Kreosots unzweifelhaft dadurch festgestellt wird. Daraufhin habe ich mir die Prüfung des Kreosots, wie sie die Pharm. Germ. Ed. II vorschreibt, näher angesehen und bin dabei zu folgenden Resultaten gekommen:

Der große Spielraum, den die Pharmacopoea bezüglich des spez. Gewichts 1,030 bis 1,080 gestattet, muß auffallend erscheinen und ist auch, wie ich später nachweisen werde, nicht gerechtfertigt.

Die Probe der Pharmacopoea, Kreosot mit gleichviel Ätznatronlauge zu mischen, bedarf einer Änderung, da dadurch nicht mit Bestimmtheit erkannt werden kann, ob noch indifferente Öle im Kreosot enthalten sind, denn die Lauge ist zu konzentriert und entspricht auch nur etwa der halben Sättigungsmenge. Zu sicheren Schlüssen führt jedenfalls die von Hartmann und Hauers angegebene Prüfung, wonach 4 ccm Wasser, 4 ccm Natronlauge und 2 ccm Kreosot gemischt werden. Es muß eine vollkommen klare, hellgelbe Lösung entstehen, eine Trübung würde indifferente Öle, eine Bräunung Nebenbestandteile aus dem Holzteer anzeigen. Bei der Kollodium-Probe der Pharmacopoea ist darauf zu achten, um falsche Schlüsse zu vermeiden, daß das Kollodium nicht sauer und das Mischgefäß vollkommen trocken ist.

Reines Kreosot wird die Prüfung der Pharmacopoea mit Ätzammonflüssigkeit nicht aushalten, es wird stets mehr Kreosot, als die Pharmacopoea vorschreibt, von der Ätzammonflüssigkeit gelöst werden. Zweifellos wird dieses bewiesen durch Ausführung der Ammoniakprobe mit reinem Guajakol und reinem Kreosol, den beiden hauptsächlichsten und seinen Wert bestimmenden Bestandteilen des Kreosots. Vergleichende Versuche gaben folgendes Resultat:

 $2\,\mathrm{ccm}\,\mathrm{Guajakol}$  und  $20\,\mathrm{ccm}\,\mathrm{NH_3}$  lös. =  $1/_4\,\mathrm{ccm}$  helle Abscheidung.

2 , Kreosol , 20 , , ,  $=\frac{1}{2}$  , ,

2 " kryst. Phenol " 20 " " " = klare Lösung.

2 " sog. 100 proz. flüss.

Phenol , 20 , , , = klare Lösung.

 $2\,\mathrm{ccm}\,\mathrm{sog.}\,100\,\mathrm{proz.}\,\mathrm{fl\ddot{u}ss.}$ 

Phenol (kresolhalt.) , 20 , , , =  $\frac{1}{4}$  cm dunkle Absch.

Nicht ganz reines Kreosot, welches noch fremde Bestandteile aus dem Holzteer enthält, hält die Probe der Pharmacopoea bisweilen aus. Diese Prüfung müßte daher entsprechend abgeändert werden. Da sie nach obigem aber auch dann keinen Wert beanspruchen kann, so läßt man sie am besten ganz wegfallen. Die Gewähr, daß weder Phenol (Carbolsäure) bezw. Kresol (Kresylalkohol) noch ein damit verunreinigtes Kreosot vorliegt, bietet die Glycerin-Probe der Pharmacopoea. Diese ist sicher, ja mittels derselben läßt sich beigemengtes Phenol fast quantitativ bestimmen.

Außer diesen Proben der Pharmacopoea ist vielleicht noch folgende, von Hartmann und Hauers angegebene, bei der Prüfung des Kreosots zu berücksichtigen. Werden 2 ccm Kreosot, 4 ccm Petrolbenzin und 4 ccm einer kalt gesättigten Ätzbarytlösung geschüttelt, so darf weder die Benzinlösung eine blaue oder schmutzige, noch die wässerige Lösung eine rote Farbe annehmen. Die Farbenreaktionen würden anzeigen, daß noch fremde Nebenbestandteile (also noch andere als indifferente Öle) des Buchenteers vorhanden sind, also das Kreosot nicht genügend gereinigt wurde.

Wird diese Probe in der beschriebenen Weise ausgeführt, so wird man finden, daß sich die Mischung entweder in drei Schichten Ätzbarytlösung, Kreosot und Benzin, oder nur in zwei Schichten Ätz-

Barytlösung und in eine Lösung von Kreosot in Benzin scheidet. Dieses verschiedene Verhalten erklärt sich aus folgendem: In Benzin ist reines Guajakol unlöslich, reines Kreosol löslich. Bei dem im Kreosot vorhandenen Gemenge beider kann die Lösung durch das Kreosol bis zu einem gewissen Grade vermittelt werden. Die Lösung tritt nicht mehr ein, wenn entweder ein an Guajakol besonders reiches, oder ein phenol- bezw. kresolhaltendes Kreosot vorliegt, da Phenol, bezw. Kresol, sowohl für sich als beigemengt im Benzin unlöslich sind. Hat man sich durch die Glycerin-Probe von der Abwesenheit des Phenols und des Kresols überzeugt, so ist durch die Unlöslichkeit ein Guajakol-Reichtum bewiesen.

Nach obigen Proben habe ich verschiedene Handelssorten des Kreosots untersucht und das Verhalten derselben in folgender Tabelle (s. folgende Seite) verzeichnet.

Vergleicht man in dieser Tabelle die Kreosote No. 1 und No. 5, so muß es in hohem Grade auffallen, daß No. 5 zwar alle Prüfungsvorschriften der Pharmacopoea erfüllt, aber durch sein geringes spez. Gewicht so bedeutend von No. 1 abweicht.

Kreosot soll im wesentlichen ein Gemenge von Guajakol und Kreosol sein. Diese beiden Körper sind seine wirksamen Bestandteile und bestimmen seinen Wert. Nun hat reines Guajakol ein spez. Gewicht 1,117 bei 150, reines Kreosol ein spez. Gewicht 1,089 bei 130. Es geht also hieraus schon hervor, dass gutem Kreosot ein hohes spez. Gewicht zukommt, in No. 5 unmöglich ein solches vorliegen kann und dieses etwas ganz anderes sein muß. Sieht man sich darauf die Prüfungsvorschriften der Pharmacopoea an, so muß man zu der Überzeugung gelangen, dass eine Reaktion auf Guajakol und Kreosol darin überhaupt fehlt. Eine solche existiert aber in der von Hlasiwetz angeführten Eigenschaft des Guajakols und Kreosols: in Alkohol schwer lösliche Kaliumsalze zu bilden. Zum Nachweis dieser Körper im Kreosot bereitet man sich eine alkoholische Kalilösung, indem man 50 g Kalihydrat in Stängeln (aus Alkohol gereinigt) in 200 g bestem rektifiziertem Alkohol von 96 Proz. Tralles löst. 10 ccm dieser alkoholischen Kalilösung wurden mit 1 ccm Kreosot (No. 1 der Tabelle) durchschüttelt, es erstarrte der ganze Inhalt des Probierröhrchens nach einiger Zeit zu einer festen krystallischen Masse. Die gleiche Probe mit dem durch sein geringes spez. Gewicht verdächtigen Kreosot (No. 5 der Tabelle) angestellt, ergab dagegen eine ganz flüssige Masse ohne die geringste Ausscheidung.

| ມົ   | 4.  | င်း   | 50  | . ·   | 1 1   |
|--|---|---|---|---|---|
| Aus einer<br>anderen deutschen<br>Kreosot-Fabrik                         | Unbekannter<br>Herkunft   | Aus einer<br>eingegangenen<br>Fabrik  | 2. T. Morson & Son,<br>London   | Hartmann<br>und Hauers,<br>Hannover                             | Handelssorte                                    |
| 1,045  | 1,064   | 1,045   | 1,070   | 1,075   | Spez.<br>Gew. bei<br>15° C.                     |
| gelblich   | braunrot  | braunrot  | schwach<br>gelblich   | schwach<br>gelblich   | Farbe   |
| stark<br>rauch-<br>artig   | braunrot teerartig  | braunrot teerartig  | stark<br>rauch-<br>artig  | rauch-<br>artig   | Geruch  |
| unlöslich  | das Volumen<br>des Kreosots<br>verringert<br>sich um ½10<br>Vol.                | $\begin{array}{c} {\rm dasVolumen} \\ {\rm desKreosots} \\ {\rm vermehrt} \\ {\rm sichum} \ \ ^{1}\!\!/_{10} \\ {\rm Vol.} \end{array}$ | unlöslich   | unlöslich   | Glycerin-<br>Probe d. Ph.<br>Germ. II.          |
| klare, helle<br>Lösung   | dunkel-<br>braune trübe<br>Lösung, spä-<br>ter ölartiger<br>brauner Ab-<br>satz | dunkel ge-<br>färbte klare<br>Lösung  | anfänglich<br>opali-<br>opali-<br>sierende,<br>später klare,<br>helle Lösung                | klare, helle<br>Lösung  | Natronlauge-<br>Probe von<br>Ilartmann & Hauers |
| gleich-<br>förmige<br>Mischung   | Gallert-<br>bildung   | Gallert-<br>bildung   | gleich-<br>förmige<br>Mischung  | gleich-<br>förmige<br>Mischung                                  | Collodium-<br>Probe d. Ph.<br>Germ. II.         |
| etwa der<br>vierte Teil in<br>Ätzammon-<br>flüssigkeit<br>löslich        | etwa der<br>vierte Teil in<br>Atzammon-<br>flüssigkeit<br>löslich               | zur Hälfte<br>in<br>Ätzammon-<br>flüssigkeit<br>löslich   | zar Hälfte<br>in<br>Ätzammon-<br>flüssigkeit<br>löslich                                     | zur Hälfte<br>in<br>Ätzammon-<br>flüssigkeit<br>löslich         | Ammoniak-<br>Probe d. Ph.<br>Germ. II.          |
| Kreosot bleibt<br>farblos in Benzin<br>gelöst, Baryt-<br>lösung farblos. | sowohl Benzin-<br>wie Barytlösung<br>werden stark<br>gefärbt.                   | sowohl Benzin-<br>wie Barytlösung<br>werden stark<br>gefärbt.   | Kreosot bleibt<br>farblos in Benzin<br>gelöst, Baryt-<br>lösung schwach<br>violett gefärbt. | unter Ausscheidung des Kreosots, Barytlösung u. Benzin farblos. | Ätzbaryt-<br>Probe von Hart-<br>mann & Hauers   |

Somit enthält das Kreosot No. 5 gar kein Guajakol und kein Kreosol. Da durch die ausgeführten Prüfungsvorschriften der Pharmacopoea ferner nachgewiesen wurde, daß weder Phenol noch Kresol in ihm vorhanden sind, so wird es im wesentlichen aus Homologen des Kresols bestehen: Xylenol, Phlorol, deren Siedepunkt dem des Kreosols gleicht und welche von Tiemann und anderen in den Holzteerdestillaten nachgewiesen wurden. Das spez. Gewicht von Xylenol, Phlorol ist etwa 1,036, bekräftigt also diese Annahme.

Bedenkt man, daß ein solches Kreosot, dem der wirksame Teil fehlt, also seinen Namen gar nicht mehr verdient, nach den jetzigen Vorschriften der Pharmacopoea ungehindert zur inneren Anwendung gelangt, so tauchen die allerschwersten Bedenken auf. Eine solche Ware macht ja den Heilerfolg unmöglich und schädigt zugleich den Ruf wirklichen Kreosots, da der wahre Grund eines solchen Mißerfolges nie zur Kenntnis des Arztes gelangen würde.

Es ergibt sich daher die dringende Notwendigkeit, die Prüfungsvorschriften der Pharmacopoea in beregter Weise zu ändern und zu vervollständigen. Ein wie wichtiges Merkmal der Reinheit das spez. Gewicht ist, wird in obigem genügend dargethan. Man sollte daher vorschreiben, daß es mindestens 1,070 bis 1,080 betragen müsse.

Die ferner dringend gebotene Prüfung mit alkoholischer Kalilösung möchte in folgender Fassung empfehlenswert sein: Werden 10 ccm alkoholischer Kalilösung (in angegebener Weise bereitet) mit 1 ccm Kreosot durchgeschüttelt, so muß die ganze Masse nach einiger Zeit zu einem festen krystallinischen Kuchen erstarren, welcher nach einer halben Stunde, wenn die Reaktionswärme geschwunden, eine solche Festigkeit haben soll, daß er auch beim kräftigen Schütteln unverändert bleibt.

Werden in beregter Weise die Vorschriften der Pharmacopoea verbessert und vervollständigt, so wird die dringend nötige Sicherheit gegeben sein, dass nur wirkliches Kreosot zur Verwendung gelange.

Alsdann wäre es auch an der Zeit, die stärkste Einzelgabe und stärkste Tagesgabe der Pharmacopoea zu ändern, nachdem von Husemann nachgewiesen ist, daß Kreosot keine giftige Einwirkung auf den tierischen Organismus auszuüben im Stande ist, und infolgedessen von den Ärzten das Kreosot in großen Gaben verordnet wird.

## Aufsicht des Pilzmarktes.

Von Dr. Emil Pfeiffer-Jena

Im Jahre 1888 wurden in Jena nachfolgende efsbare Pilze zu Markte gebracht:

Lorchelpilze

(Helvellaceen).

Helvella esculenta Pers., Lorchel, Steinmorchel.

Morchella esculenta Pers., die gewöhnliche Morchel in der gelblich-grauen rundlichen und der grünlich dunkleren, kegelförmigen Varietät.

## Stengelpilze

(Clavariaceen).

Sparassis crispa Fries., der echte Ziegenbart, mit flachen, lappenförmigen Zweigen.

Clavaria flava Pers.

tiava Pers. formosa Pers. Botrytis Pers. besser aber als Stengelschwamm bezeichnet.

#### Stachelpilze

(Hydnaceen).

Hydnum imbricatum Linn., Hirschschwamm, Rehschwamm.

repandum Linn., Stoppelpilz.

## Poren- oder Löcherpilze

(Polyporeen).

Polyporus confluens Fries., Semmelpilz.

ovinus Schaeff., Schafeuter.

Boletus edulis Bull., Steinpilz.

scaber Fries., Kapuzinerpilz.

granulatus Linn., Schmerling.

luteus Linn., Ringpilz. ,,

## Blätter- oder Lamellenpilze

(Agaricineen).

Cantharellus cibarius Fries., Gelbschwämmchen, Eierschwämmchen, Pfifferling mit leistenförmigen Lamellen.

Psalliota campestris Linn., der echte Champignon mit vollem Stiel.

edulis Krombh., Champignon mit hohlem Stiel.

Lactarius volemus Fries., Brätling, von den Verkäufern als Milchschwamm bezeichnet.

Anderwärts werden noch einige, hier aber seltene Pilze, so die Mousserons, Marasmius scorodonius Fries. und Clitopilus Prunulus Pers., der Eierschwamm oder Schwefelpilz, Polyporus sulfureus Fries. und andere, zu Markte gebracht. Die Zahl der efsbaren Pilze ist auch wesentlich größer, aber viele derselben sind nicht essenswerth und mit ihrer Heranziehung auf den Pilzmarkt würde die Zahl der möglichen Verwechselungen gleich bedeutend anwachsen.

Von den obigen Speisepilzen bevorzugt der Boletus granulatus und in fast gleichem Grade auch die Psalliota edulis die um Jena vorhandenen Kalkberge (auf Schieferboden kommt ersterer fast gar nicht vor); alle übrigen geben dem die Saale aufwärts auf die Höhe gelangten Sandstein den Vorzug. Helvella esculenta, Sparassis crispa, Polyporus confluens und ovinus, Boletus edulis werden ausschliefslich, Psalliota campestris und Cantharellus cibarius ebenfalls fast nur von dort dem Jenaischen Markte zugeführt. Cantharellus cibarius und Boletus edulis, welche auf dem Sandstein die Nadelwälder bevorzugen. kommen bei Jena nur in Laubwäldern, auch immer nur einzeln vor und zeichnen sich durch eine hellere Hutfarbe vor den in Nadelwäldern gewachsenen aus. Der Boletus edulis wird hierdurch dem gerade auf unseren Kalkbergen nicht seltenen giftigen Boletus Satanas Lenz (Satanspilz) ähnlicher, welcher sich bei sonst gleichem Habitus, dickbauchigem Stiel, von dem Boletus edulis durch das nicht weißbleibende, sondern, wenn auch nur vorübergehend, eine schwachröthliche oder violette Färbung annehmende Fleisch, die an der Mündung roth angehauchten Röhren und die nicht braune, sondern gelbliche, nach unten blutrote, netzaderige Striegelung des Stieles unterscheidet.

An Verwechselungen und Verfälschungen der efsbaren Pilze hatte ich in früheren Jahren mit Lorcheln vermengt mehrmals, der Unkenntlichmachung halber in Stücke gebrochen, einzelne Exemplare von Schüsselpilzen, Peziza venosa Pers., Pez. repanda Wahl. und Pez. Acetabulum Linn. gefunden. In diesem Jahre war namentlich ersterer sehr verbreitet und wurde zum ersten Male in ganzen Exemplaren körbehenweise als "flache Morchel" zum Verkauf angeboten. Eine äußere Ähnlichkeit mit der Lorchel tritt erst ein, nachdem der anfänglich tulpenförmige Pilz sich tellerförmig verflacht und nun die vorher nur innen

vorhandene braune Färbung an die Oberfläche gekehrt hat. Während die Morchel und Lorchel in entwickeltem Zustande immer einen hohlen Stiel haben, ist letzterer bei obigen Schüsselpilzen durch eine meist sehr kurze, unregelmäßig gestaltete, nicht hohle Fleischmasse vertreten, mittels deren der Pilz am Bodengeflecht ansitzt. Zur Unterscheidung von Bruchstücken dient am besten der fade, wässerige Geschmack; nur die Peziza Acetabulum hat einen geringen der Morchel ähnelnden Geschmack, ist dagegen knorpelig und härter, kann also ebensowenig die Morcheln ersetzen. Lediglich aus Unachtsamkeit fand sich unter jungen Steinpilzen ein noch geschlossenes Exemplar eines Blätterpilzes, Phlegmacium multiforme Fries. (Phlegm. turbinatum Sow.), der Abteilung Cortinarius zugehörig; in Weimar wurde später der nämliche Pilz in jungen Exemplaren als brauner Champignon zu Markte gebracht, obschon er bei seinem kreiselförmigen Stiel und den nie rötlichen Lamellen mit dem lang- und hohlstieligen braunen Waldchampignon Psalliota silvatica Schaeff, nicht die geringste Ähnlichkeit hat. In gleicher Zeit wurde in Jena mehr versuchsweise und ohne Namen ein Körbchen des jung ebenfalls nicht unappetitlichen Phlegmacium decolorans Pers. zu Markte gebracht. Unter echten Champignons fand sich ein Exemplar giftigen Knollenblätterpilzes Amanita phalloides Fries. die Verwechselung mit diesem sehr giftigen, auch weißer Fliegenpilz genannten, Schwamm ist umsomehr zu achten, da derselbe gerade mit der Psalliota campestris häufig den Standort gemein hat und der Unterschied der weißen und roten Lamellen bei jungen Exemplaren noch nicht so ausgesprochen ist. Als bestes Merkmal dient hier die weichere Beschaffenheit der später sogar schmierig sich anfassenden Amanita phalloides. Mit Clavaria flava wurde auch einmal ein besonders üppig entwickeltes Exemplar des knorpeligen orangefarbenen Hörnlings, Calocera viscosa Fries., gebracht, der als giftig bekannt ist, durch den Mangel eines fleischigen Strunkes mit den efsbaren Clayarien aber kaum verwechselt werden kann. Der verdächtige Cantharellus aurantiacus Fries., der im Jahre 1885 einmal auf den hiesigen Markt gebracht wurde (Archiv d. Pharm. 1888, p. 885), war in diesem Jahre höchst selten, während der Canth. cibarius von Ende Juni bis Ende August so massenhaft auftrat, dass eine Verfälschung gar nicht gelohnt hätte, wohl aber mußten gegen Ende dieser Zeit wiederholt alte halbverdorbene Gelbschwämmchen zurückgewiesen werden, da solche beim Genuss leicht Vergiftungserscheinungen hervorrufen können. Auch die Morcheln,

Lorcheln und Schüsselpilze können durch einen derartigen, durch Fleckigwerden und Erweichung sich kennzeichnenden Übergang leicht schädlich werden, und in einzelnen Fällen mag dies wohl zur Ursache von Vergiftungen durch erstere geworden sein. Die vor einigen Jahren bekannt gewordenen Vergiftungsfälle lassen sich einfacher durch die falsche Zubereitungsweise erklären, denn diese Pilze wurden dort im Schaffen gebraten, wobei der nachweislich in ihnen vorhandene scharfe Stoff künstlich konzentriert wurde, während er beim Zusatz derselben zu Ragouts, Suppen und dergleichen immer in hohem Grade verdünnt und damit unschädlich wird. Das vorherige kochende Brühen der Morcheln und Lorcheln ist der vollständigen Entfernung des Sandes halber immer zu empfehlen, das vom Sande abgegossene Brühwasser darf aber nicht weggegossen werden, da es einen guten Teil des Geschmacksprinzips enthält. Empfindlichen Mägen ist beim Genuss von Pilzen immer Vorsicht zu empfehlen, namentlich der Semmelpilz oder ältere Exemplare der Clavarien können denselben leicht Beschwerden veranlassen; daher ist es auch besser, die Pilze immer im Gemenge mit anderen weniger nahrhaften Speisen, so mit grünen Bohnen, Kohl- und Krautarten. Kartoffelstückehen u. s. w., zuzubereiten.

Als besondere Erfahrung bei der Aufsicht über den Pilzmarkt ergab es sich, dass die Frauen aus dem Holzlande, welche den größeren Teil des Jahres im Walde sich beschäftigen, die obengenannten efsbaren Pilze recht gut kannten und dass einzelne, welche einmal als Ersatz eines gern gekauften Pilzes einen anderen ähnlichen zu Markte brachten. sich dessen wohl bewußt waren. Auf eine Gewähr, ob derselbe auch essbar oder essenswert sei, kam es ihnen dabei freilich nicht an, sondern nur darauf, ob er gekauft wird, denn so lange sie nicht eines Besseren belehrt worden sind, vertreten sie den Standpunkt, dass der Städter nicht kaufen soll, was nicht gut ist. So wurden von mir in früheren Jahren bereits der auf dem Sandstein vorkommende Lactarius rufus Scop., sowie die auch auf dem Kalkboden sehr häufigen Hebeloma crustuliniformis Bull. (Heb. fastibilis Pers.) und Tricholoma albo-brunneum Pers., welche alle drei als verdächtig zu betrachten sind, zurückgewiesen, als man sie versuchsweise zu Markte gebracht hatte. Als weiterer Punkt, der zu bekämpfen ist, kommt noch hinzu, dass die Verkäuser derartige oder auch die weniger gesuchten Pilze mit den Namen der gern gekauften Pilze belegen, um das Publikum anzulocken; so wird aus dem echten Ziegenbart eine Herbstmorchel, mit der derselbe nicht

die geringste Ähnlichkeit hat, der Semmelpilz und Kapuzinerpilz werden zum Steinpilz und der Schüsselpilz zur flachen Morchel.

Anders ist es mit denen, die nur gelegentlich einmal Pilze, und dann eben nur die bekannteren, als Morcheln, Gelbschwämmchen, Steinpilze und Champignons, zu Markte bringen. Diese Leute haben meist zu wenig Auge für die Unterscheidung der einzelnen Pilze, sie werden daher in gutem Treu und Glauben auch einen zufällig dabei stehenden sehr giftigen Pilz mitbringen, was bei den sogenannten Holzleuten nicht vorkommt. So war es mit der oben erwähnten Amanita phalloides der Fall, und eine andere derartige Frau brachte im August, angelockt von dem Verdienste, aber ohne jede Kenntnis, einen ganzen Korb voll Pilze, die dem damaligen Vorkommen unserer Laubwälder entsprechend aus dem verdächtigen und äußerst scharfen Lactarius piperatus Linn., der verdächtigen und übelriechenden Russula foetida Pers. und wenigen großen Exemplaren des hellhutigen Cantharellus cibarius bestanden. Da letztere Frauen nun gerade in den Reihen der sonstigen Verkäuferinnen zerstreut sitzen, können sie sich leicht der Beaufsichtigung entziehen oder übersehen werden. Deshalb ist es für die städtischen Behörden von größter Wichtigkeit, sämtlichen Pilzverkäuferinnen einen getrennten Verkaufsstand anzuweisen, etwa mit den Holzleuten zusammen, wobei sie sich dann schon untereinander auf unzulässige Pilze aufmerksam machen werden. In zweiter Linie ist den Verkäufern aber einzuprägen, daß sie nur gänzlich unverdorbene, von Ansehen und Geruch appetitliche Pilze zu Markte bringen, die ihnen dem richtigen Namen nach bekannt sein müssen und die sie gegebenen Falles bereit sind, sofort selbst zu verzehren. Geschälte, getrocknete oder sonstwie konservierte Pilze, welche hierbei meist unkenntlich geworden sind, sollen nie von den Sammlern direkt zu Markte gebracht, sondern nur unter der Aufsicht damit vertrauter Personen hergestellt werden.

## Über Ammoniumbromid.

Von Dr. E. Bosetti-Helfenberg bei Dresden.

In einer früheren Thätigkeit habe ich Gelegenheit gehabt, Ammoniumbromid in grösseren Mengen darzustellen und dabei Erfahrungen zu sammeln, welche den Beobachtungen K. Thümmel's, 1 nach welchen,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Archiv d. Pharm. 1888, p. 1124.

entgegen den Angaben von Ernst Schmidt's Lehrbuch der pharm. Chemie, beim Eintragen von Brom in Ammoniak keine sauerstoffhaltige Verbindung entsteht und nach welchen Bromammonium bei der Aufbewahrung keine Gelbfärbung erleidet, direkt widersprechen.

Beim Eintragen von Brom in Ammoniak, gleichgiltig ob letzteres im Überschufs vorhanden ist oder nicht, entsteht immer ein sauerstoffhaltiger Körper, denn wenn man eine solche frisch bereitete, farblose Lösung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, so entsteht eine starke Gelbfärbung, wovon sich jeder leicht durch einen kleinen Versuch überzeugen kann!

Die entstehende Verbindung — ob unterbromigsaures oder bromsaures Ammonium, muß dahingestellt bleiben — ist sehr unbeständiger Natur, da sie sich beim Eindampfen der Lösung im Wasserbade zersetzt. Bei der Darstellung des Präparates in kleinen Quantitäten ist diese Zersetzung eine vollständige, beim Arbeiten mit größeren Mengen kann es vorkommen, daß dem Produkte geringe Beimengungen dieser sauerstoffhaltigen Verbindung anhaften; letztere scheinen das Präparat zur Gelbfärbung, wie ich sie öfter beobachtet habe, bei Luft- und besonders Lichtzutritt vorwiegend zu disponiren. Ich kann demnach den Angaben oben erwähnten Lehrbuches über Ammoniumbromid (Seite 485) nur beipflichten.

Ich benutze die Gelegenheit, auf eine Verunreinigung des Ammoniumbromids hinzuweisen, welche ich an einem Präparate zu beobachten Gelegenheit hatte, welches von einer Handlung photographischer Produkte als gänzlich ungeeignet für ihre Zwecke zurückgewiesen und mir zur Prüfung übergeben worden war, nämlich auf die mit Ammoniumsulfat.

Im Schmidt'schen Dehrbuche finde ich auch diese Verunreinigung berücksichtigt, Pharm. Germ. und Pharmakopöe-Kommission lassen nicht darauf fahnden.

## Hydrargyrum oxydatum rubrum.

Von H. C. Vielhaber in Soest.

Schon vor längerer Zeit, kurz nachdem die Pharmakopöe-Kommission bei den Veröffentlichungen ihrer Arbeiten über die einzelnen in die neue Pharmakopöe aufzunehmenden Arzeneikörper auch ihre Neubearbeitung des Hydrargyrum oxydatum rubrum bekannt gegeben hatte, lenkte ich die Aufmerksamkeit der Herren Kollegen und Fabrikanten chemischer Präparate auf eine Verunreinigung hin, welche sich so häufig zeigt, daß ich die Wiederholung hier für angezeigt halte.

Es ist mir nämlich bei sehr vielen Apothekenrevisionen, die ich im hiesigen Arnsberger Regierungsbezirke als Korrevisor ausgeführt habe, aufgefallen, daß das in den Apotheken vorhandene rote Quecksilberoxyd sehr oft eine Verunreinigung durch, meiner Ansicht nach, nicht hineingehörendes metallisches Quecksilber zeigte. Bei früheren Revisionen, als noch die erste deutsche Pharmakopöe in Geltung war. war mir die genannte Verunreinigung des Quecksilberoxyds, so viel ich mich noch erinnern kann, nicht vorgekommen, auch ging es mir bei Prüfung genannten Präparates meist darum, zu sehen, ob es fein genug präpariert war und nicht noch unzersetztes salpetersaures Salz enthielt; ich brachte dazu meist etwas des Präparates auf die Oberfläche der Hand, da, wo Daumen und Zeigefinger verbunden sind, und zerrieb es dann mit dem Zeigefinger der anderen Hand. Zeigt sich bei diesem Verreiben Widerstand oder läfst sich etwas kratzendes wahrnehmen, so sieht man in der Regel noch unzersetzte Teilchen oder Bruchstücke von salpetersaurem Salz, die mit der Lupe gut als solche erkannt werden können. Bei dergestalt angestellten Prüfungen habe ich zu meiner Überraschung oft schon mit bloßem Auge die spiegelnden Kügelchen des metallischen Quecksilbers gefunden, nicht allein in dem noch salpetersaures Salz enthaltenden, sondern auch im hinlänglich fein präparierten Oxyde, welches die Eigenschaften eines sonst guten Präparates zeigte.

Wenngleich in der Behandlung dieses Körpers in der ersten deutschen Pharmarkopöe über eine Verunreinigung des roten Quecksilberoxydes mit regulinischem Quecksilber nichts zu finden war, und wenn auch in der noch in Geltung stehenden zweiten Ausgabe der deutschen Pharmakopöe, wie auch in dem Entwurfe der Pharmakopöe-Kommission für eine dritte Ausgabe nur dadurch, daß angegeben ist, das rothe Quecksilberoxyd solle in verdünnter Salz- und Salpetersäure leicht löslich sein, darauf geschlossen werden kann, daß eine derartige Verunreinigung unzulässig ist, so ist hiermit eigentlich zu wenig gesagt, es hätte wenigstens noch der Grad der Verdünnung der Salpetersäure angegeben sein müssen. Die letzte, siebente, preußische Pharmakopöe

forderte mit dürren Worten, daß das rote Quecksilberoxyd frei von metallischem Quecksilber sein solle, und ich glaube, daß man auch jetzt noch diese Forderung stellen kann und muß, umsomehr, weil es nicht zu schwierig ist, dieselbe zu erfüllen, und ferner auch deshalb, weil dieserhalb gefragte Arzte mir gegenüber behaupteten, daß die Wirkung des Oxydes durch darin befindliches metallisches Quecksilber beeinträchtigt werden würde.

Nachdem ich diese Verunreinigung des roten Quecksilberoxydes häufiger gefunden hatte, erkundigte ich mich bei den Herren Kollegen stets nach dem Ursprung des Präparates, ebenso aber auch, wenn ich dasselbe gut befunden hatte, und bekam in diesem letzteren Falle meist zu hören, daß das Präparat im eigenen Laboratorium bereitet war, während ich im anderen Falle meist alle möglichen Handels- und Fabrikfirmen, sogar die renommirtesten, nennen hörte.

Die Erklärung dafür, daß das in den Privatlaboratorien, also den kleineren, hergestellte Präparat sich häufig als das bessere erwies, mag wohl darin zu finden sein, daß in diesen nur geringe, vielleicht wohl zweihundert Gramm nicht übersteigende Mengen hergestellt werden, wohingegen in den großen Laboratorien, die für großen Vertrieb arbeiten, bedeutende Mengen salpetersaures Quecksilbersalz in Arbeit genommen werden; es kann dabei nicht ausbleiben, dass Teile der in Arbeit genommenen Menge trotz des umsichtigsten steten Umrührens der Masse sehr ungleichmäßig erhitzt werden und daß zeitweilig auf dem Grunde der Porzellanschale befindliche Teile so stark erhitzt werden können, dass Teile des schon entstandenen Oxydes weiter in Sauerstoff und Metall zersetzt werden, letzteres aber trotz des flüchtigen Aggregatzustandes durch ihm auflagerndes Gemenge von Oxyd und noch nicht zersetztem salpetersaurem Salze nicht gut entweichen kann und dann wieder kondensiert wird, zumal sich jeder Laborant vor zu starkem Erhitzen in acht nehmen wird. Kurz nach der Herstellung eines solchen Präparates werden diese reduzierten Partikelchen Quecksilber in so fein zerteiltem Zustande im Präparate enthalten sein, daß sie nicht gefunden werden können, und erst wenn die es enthaltenden Gläser beim Gebrauche mehrfach in die Hände gekommen sind und der Inhalt dadurch durcheinander gerüttelt und geschüttelt worden ist, werden sich die Partikelchen vereinigen und größere Kügelchen bilden, welche dann beim Untersuchen nach oben angeführter Art erkennbar werden. man diesem Übelstande bei der Erhitzung von nur kleineren Mengen

salpetersauren Salzes aus dem Wege geht, liegt auf der Hand, und kann also die Herstellung dieses Arzeneimittels im Apotheken-Laboratorium nur empfohlen werden.

## B. Monatsbericht.

#### Pharmaceutische Chemie.

Zur Prüfung des Äthers. In einem Artikel "Zur Prüfung der Reagentien" bemerkt L. de Koninck bezüglich des Äthers, daß die als rein bezeichnete Handelsware immer verschiedene Unreinigkeiten enthalte, namentlich organische Schwefelverbindungen, welche bei freiwilligem Verdunsten des Äthers als übelriechender Rückstand verbleiben; sie verdiene umsomehr den Namen Schwefeläther, als sie auch noch freien Schwefel in Lösung halte. Letzterer wird schnell und sicher angezeigt, wenn man die fragliche Probe in einem Reagenzglase mit einem Tropfen reinen, blanken Quecksilbers schüttelt; ist die Menge Schwefel sehr gering, so ninmt das Quecksilber nur eine matte graue Oberfläche an, ist sie dagegen größer, so wird die ganze Flüssigkeit grau bis schwarz von gebildetem Schwefelquecksilber. Diese einfache Probe sollte auch jeder in den Apotheken verwendete Äther aushalten, da freier Schwefel wahrscheinlich nicht ohne gleichzeitig vorhandene Schwefelverbindungen anwesend sein kann. (Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, p. 4.)

Zur Unterscheidung des Antifebrins (Acetanilids) vom Phenacetin bezw. zum Nachweis einer Vermischung des billigeren Antifebrins mit dem teueren Phenacetin genügt die von der Pharmakopöe-Kommission (Archiv, Band 225, p. 1041) zur Identifizierung des Antifebrins gewählte Jodophenolreaktion nicht, weil Phenacetin unter den gleichen Bedingungen dieselbe Reaktion gibt. Den zu genanntem Zwecke seither vorgeschlagenen Reaktionen fügt E. Hirschsohn eine neue hinzu, welche rasch ausgeführt werden kann und sichere Resultate gibt.

Schüttelt man Antifebrin mit Wasser von ca. 15°, filtriert und versetzt das Filtrat mit dem gleichen Volumen Bromwasser, so tritt Entfärbung der Mischung ein und es scheiden sich Krystalle ab. Phenacetin ebenso behandelt, läfst weder eine Entfärbung noch Abscheidung wahrnehmen. Vergleichende Versuche ergaben, dafs, wenn Phenacetin 20 Proz. Antifebrin beigemischt enthält (es kamen immer 1 g des Präparats, 10 ccm Wasser und 10 ccm Bromwasser zur Verwendung), sofort Entfärbung und Ausscheidung von Krystallen eintritt; bei 10 Proz. erfolgt nach zwei Minuten krystallinische Ausscheidung, aber keine Entfärbung, bei 5 Proz. Antifebrin erfolgt die Krystallbildung erst nach fünf Minuten und die Mischung bleibt gelb.

Der vermittelst Bromwassers aus einer Antifebrinlösung erhaltene krystallinische Körper scheint, seiner Bildungsweise und seinen sonstigen Eigenschaften nach (Schmelzpunkt bis 165°), identisch zu sein mit dem von Remmers als Acetparabromanilid beschriebenen Körper. (Pharm. Zeit. f. Rufsl. No. 27, p. 794.)

Zur Prüfung des Lithargyrums. Auf zwei neuerlich beobachtete Verunreinigungen der Bleiglätte macht Th. Sulzer aufmerksam. Die eine Verunreinigung ist salpetrige Säure, welche in der Glätte als sehr schwer lösliches, basisch salpetersaures Salz vorkommt und offenbar daher rührt, daß diese Glätte als Nebenprodukt bei der Nitritdarstellung durch Einwirkung von Blei auf Nitrate gewonnen wird. Derartig verunreinigte Glätte fiel dadurch auf, daß sie beim Übergießeu mit Säure stark aufbrauste, dabei schwachen Geruch nach salpetriger Säure verbreitete und doch beim Glühen nur einen Gewichtsverlust von 0,8 Proz. erlitt. Das Waschwasser dieser Glätte erwies sich frei von Salpetersäure, gab aber mit Jodzinkstärkelösung eine tief dunkelblaue Färbung. Die Verunreinigung der Glätte mit salpetriger Säure ist zu beachten, wenn der damit bereitete Bleiessig in der Analyse Verwendung finden soll, weil die salpetrige Säure in den Bleiessig übergeht.

Die andere Verunreinigung ist die mit Gips; das Waschwasser einer in solcher Art verunreinigten Bleiglätte reagiert stark alkalisch, was sich dadurch erklärt, daß die Glätte nach der Umsetzungsgleichung:

$$PbO + CaSO_4 + H_2O = PbSO_4 + Ca(OH)_2$$

bei der Behandlung mit Wasser Calciumhydroxyd an dieses abgibt und demnach alkalische Reaktion bewirkt. (Pharm. Centralh. No. 29, p. 645.)

Morphinhydrochlorid und Bittermandelwasser. Wie früher (Archiv Bd. 226, p. 606) berichtet, hatte C. Neuß darauf aufmerksam gemacht, daß sich aus Lösungen von Morphinhydrochlorid in Bittermandelwasser (und auch Kirschlorbeerwasser) öfter ein Niederschlag abscheide. Neuß hielt diesen Niederschlag für cyanwasserstoffsaures Morphin, wogegen Flückiger bemerkte, daß eine solche Verbindung gar nicht existiere und der betreffende Niederschlag wohl nichts anderes als Morphin sein möge, während andererseits Denner den Niederschlag als Oxydimorphin erkannte. H. Warnecke bestätigt dies auf Grund seiner neuesten Versuche und stimmt zugleich der Ansicht B. Fischer's bei, daß das Auftreten eines Niederschlages in einer Lösung von salzsaurem Morphin in Bittermandelwasser seinen Grund lediglich in der Alkalinität des Glases der Aufbewahrungsgefäße habe, indem die gegenwärtig mit Vorliebe gebrauchten weißen, gepreßten Gläser aus einem sehr weichen Natronglase bestehen. Grüne, bezw. halbweiße, aus Kaliglas angefertigte Arzeneifläschchen sind den weißen Gläsern zur Aufbewahrung von Alkaloidlösungen (Morphin, Apomorphin, Physostigmin etc.) weit vorzuziehen.

Oxydimorphin wird als solches erkannt durch Molybdänschwefelsäure (Fröhde's Reagens), welche es zunächst intensiv blau, dann erst violett (Morphin) färbt. Eine Lösung von Oxydimorphin in 5 bis 10 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen auf dem Dampfbade intensiv grün (Morphin rosenrot); läfst man abkühlen und verdünnt mit etwa 3 ccm Wasser, so geht die grüne Färbung in eine rote über, dann verschwindet auch diese und man beobachtet gleichzeitig die Ausscheidung von schwefelsaurem Oxydimorphin in Form eines weißen Niederschlages. (Pharm. Zeit. 34, p. 5.)

Oleum cinereum, über welches im Archiv Bd. 226, p. 796, erstmalig berichtet wurde, läßt Lang jetzt in zweierlei Stärke bereiten, und zwar in der Weise, daß vorerst aus Quecksilber und Lanolin die Salbe dargestellt und diese dann unmittelbar vor dem Gebrauche mit der nötigen Menge Öl verdünnt wird.

Zur Bereitung des Ungt. einereum lanolinatum mite werden gleiche Teile Lanolin und Quecksilber verrieben bis zur feinsten Verteilung des Quecksilbers: 6 Teile dieser Salbe mit 4 Teilen Olivenöl geben das Oleum cinereum mite, welches in 10 Teilen 3 Teile metallisches

Quecksilber = 30 Proz. enthält.

Zur Bereitung des Ungt. cinereum lanolinatum fortius werden 30 Teile wasserstofffreies Lanolin in 100 bis 120 Teilen Chloroform gelöst, hierauf in einer Reibschale bis zur fast vollständigen Verflüchtigung des Chloroforms mit 60 Teilen Quecksilber anfänglich agitiert, dann bis zur feinsten Verteilung des Quecksilbers gerieben. Zur Bereitung von 100 bis 200 g Salbe sind annähernd 4 Stunden erforderlich. 4 Teile dieser Salbe mit 4 Teilen Olivenöl geben das Oleum cinereum fortius, welches in 13 Teilen 6 Teile Quecksilber = ca. 50 Proz. enthält. (Zeitschr. d. Österr. Apotheker-Vereins 26, p. 575.)

Zur Prüfung des Stibium sulfuratum aurantiacum. Die Prüfung des Goldschwefels auf etwaigen Arsengehalt soll nach der Pharmacopoea bekanntlich in der Weise stattfinden, dass man Goldschwefel in erwärmtem Ammoniak löst, durch Ansäuern der Lösung mit Salzsäure wieder ausfällt, den gut ausgewaschenen Niederschlag mit Ammoniumcarbonatlösung schüttelt und sofort filtriert; das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat darf auch nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht gelb gefärbt werden.

Brenstein hat gefunden, dass auch bei völlig arsenfreien Präparaten auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser eine Gelbfärbung eintritt, herrührend von den im Filtrat vorhandenen minimalen Mengen von Antimon. Man muß deshalb noch weiter prüfen, ob wirklich Arsen vorliegt, und läfst zu diesem Zwecke die Flüssigkeit einige Stunden absetzen, filtriert dann durch ein kleines Filterchen, oxydiert den gut ausgewaschenen Filterrückstand mit Kaliumchlorat und Salzsäure und fällt nun etwa vorhandenes Arsen in bekannter Weise als arsensaure Ammoniakmagnesia. Nach 24 stündigem Beiseitestellen gießt man die Flüssigkeit bis auf einen geringen Teil klar ab uud bringt von dem zurückgebliebenen und gut aufgerührten Rest etwas auf ein Objektglas, um es unter dem Mikroskop weiter zu untersuchen, indem sich etwa vorhandene arsensaure Ammoniakmagnesia leicht und sicher nachweisen läfst an den sehr charakteristischen, einem Briefcouvert oder auch einem Sargdeckel ähnlichen Krystallen, aus irregulär sechsseitigen Prismen bestehend, die nur arsensaurer und phosphorsaurer Ammoniakmagnesia eigentümlich sind. Letztere, hier nicht in Betracht kommende Verbindung, das Ammoniummagnesiumphosphat. wird noch dadurch völlig ausgeschlossen, dass man nach Konstatierung dieser Krystalle unter dem Mikroskop direkt auf das betreffende, auf weißer Unterlage ruhende Objektglas einen Tropfen verdünnter Salpetersäure sowie überschüssige Silbernitratlösung (etwa 6 Tropfen) bringt und nun vorsichtig mit Ammoniak neutralisiert, wobei eine deutlich rotbraune Trübung von in neutraler Lösung unlöslichem arsensauren Silber eintritt.

Verfasser bemerkt noch, daß es schwer hält, einen völlig arsenfreien Goldschwefel im Handel zu erlangen, und empfiehlt angelegentlichst die Selbstherstellung dieses, nebenbei für einen Lehrling sehr lehrreichen

Präparats. (Pharm. Zeit. 33, p. 751.)

Erkennung von Nitrobenzol neben Bittermandelöl. Zur Erkennung von Nitrobenzol in Konditorwaren dient ein etwas umständliches und bei geringen Mengen wenig zuverlässiges Verfahren, welches auf der Überführung in Anilin und der Reaktion des letzteren mit Chromsäure beruht. Wo es, wie es ja meistens der Fall ist, nur darauf ankommt zu entscheiden, ob in einer Konditorware oder Seife der Bittermandel-Geschmack oder -Geruch durch echtes oder künstliches Bittermandelöl bewirkt ist, bietet nach K. List die leichte Oxydierbarkeit des Bittermandelöls für die Untersuchung einen bequemeren Weg. Wenn zerkleinerte bittere Mandeln nach Anrühren mit Wasser stark riechend geworden sind, so wird durch Erwärmen mit Sodalösung und einigen Tropfen Eisenoxydullösung der Blausäuregeruch beseitigt; wird alsdann Kaliumpermanganat in reichlicher Menge zugesetzt, so verschwindet auch der Geruch nach Bittermandelöl. Eine derartige Behandlung hat auf Nitrobenzol keine Wirkung und die Gegenwart desselben ist mithin auf diese Weise leicht festzustellen. (Chem.-Zeit. 12, p. 1727.)

Salpeterhaltiges Natriumhydrat. O. Schweifsiger weist wiederholt darauf hin, daß im Handel sehr viele Sorten Natriumhydrat vorkommen, welche Salpeter enthalten, der bei der Benutzung des Natriumhydrats zu Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl zu fehlerhaften Resultaten Anlaß gibt. Der Salpeter wurde dem Natriumhydrat von den Fabrikanten absichtlich hinzugesetzt, um eine schöne weiße Ware liefern zu können, man möge deshalb auf ein rein weißes Präparat verzichten und es dagegen frei von Salpeter fordern. Auf jeden Fall sei es gegenwärtig notwendig, das zu Analysen zu verwendende Natriumhydrat sowohl auf Ammoniak als auf Salpeter zu prüfen und erforderlichenfalls durch längeres Kochen für sich oder mit Zinkspänen zu reinigen. (Pharm. Centralh. 29, p. 587.)

Prüfung des Harns auf Zucker. Zur vorläufigen Prüfung des Harns auf Zucker gibt es nach H. Hager keine zuverlässigere Probe als die mit alkalischer Wismutlösung. Das Reagens wird aus 10 Wismutsubnitrat, 10 Weinsäure, 50 Wasser und so viel Kalilauge, als zur Erlangung einer klaren Flüssigkeit erforderlich ist, bereitet und diese dann mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Gut eingeschlossen, hält sich dieses Reagens ziemlich lange. Werden ca. 6 ccm Harn mit ca. 1 ccm des Reagens versetzt und aufgekocht, so tritt bei Gegenwart von Zucker eine Schwarzfärbung ein durch Reduktion des Wismuts. Hat man dieses Reagens nicht zur Hand, so kann man auch nach Angabe R. Böttger's 6 bis 7 ccm Harn mit etwa 2 ccm Natriumcarbonatlösung und sehr wenig Wismutsubnitrat versetzen, schütteln und einige Male aufkochen. Selbstverständlich mufs vor der Präliminarprüfung auf Zucker ein etwaiger Eiweifsgehalt des Harns beseitigt werden, was am besten dadurch geschieht, daß man den Harn mit etwas Essigsäure ansäuert, aufkocht und filtriert. (Pharm. Zeit. 33, p. 744.)

Über die chemische Zusammensetzung des echten Weinessigs, d. h. eines aus Wein durch Gärung erzeugten Essigs, ist bis jetzt wenig bekannt geworden; die durch analytische Arbeiten gewonnenen Erfahrungen stimmen fast alle darin überein, daß es nicht möglich sei, den Ursprung eines Essigs analytisch zweifellos festzustellen. Als sicheres Charakteristicum eines Weinessigs gilt das Vorhandensein von Weinstein; auf den Nachweis desselben, sowie auf das Vorhandensein von gewissen Mineralstoffen, von Phosphorsäure und Kali, in solchen Mengen, wie sie im Weine vorzukommen pflegen, ist demnach der Schwerpunkt bei der Prüfung eines Weinessigs zu legen.

H. Eckenroth hatte Gelegenheit, eine ganze Reihe von Essigproben von unzweifelhafter Echtheit zu untersuchen; dieselben entstammten einer süddeutschen Fabrik, welche sich seit über hundert Jahren lediglich mit der Darstellung der durch Gärung erzeugten Fruchtund Weinessige befalst und die große Konkurrenz der Pseudoweinessige des Handels, die nichts Anderes als mit aromatischen Essenzen versetzte Spritessige sind, auszuhalten hat. Verfasser bestimmte das spez. Gewicht, den Alkohol, das Extrakt, das Glycerin, die Essigsäure, den Weinstein und die Mineralstoffe. Das spez. Gewicht schwankt zwischen

1,0116 und 1,0147; Alkohol enthalten die meisten Weinessige keinen mehr, höchstens noch Spuren davon; der Gehalt an Extrakt bewegt sich in den Zahlen von 0,35 Proz. bis 1,51 Proz., dasselbe hat einen angenehmen, aromatischen, an Weinextrakt erinnernden Geruch und einen säuerlich-süßen Geschmack. Glycerin ist nur in Spuren vorhanden, ein konstantes Verhältnis von Glycerin zur Essigsäure, worauf manche Autoren als Unterscheidungsmerkmal vom Spritessig Gewicht legen, konnte in keinem Falle beobachtet werden. Der Gehalt an Essigsäure-hydrat beträgt in guten Weinessigen im Mittel 6 Proz. Jeder echte Weinessig enthält Weinstein, zum Nachweis desselben ist mindestens 1/2 bis 1 l Essig einzudampfen. Die Gesamtasche eines Weinessigs beträgt selten mehr als 0,25 Proz., sie enthält stets Phosphorsäure, daneben Chlor, Schwefelsäure, Kali, Natron, Kalk, Magnesia etc.

"Ergibt die Untersuchung eines Essigs", so schliefst der Verfasser seinen Artikel, "Zahlen, welche mit den obigen übereinstimmen, ist außerdem noch Weinstein und Phosphorsäure zugegen und sind Geruch und Geschmack weinähnlich, so liegt kein Grund vor, denselben nicht als Weinessig anzusehen; absolute Merkmale seiner Echtheit gibt es nicht, so wenig man solche beim Weine findet." (Pharm. Zeit. 34, p. 14.)

### Physiologische Chemie.

Zur Kenntnis der schwefelhaltigen Verbindungen der Cruciferen. Von William J. Smith. Von organischen, schwefelhaltigen Verbindungen, welche außer dem Eiweiß und ähnlichen Substanzen im tierischen Organismus vorkommen, kennt man bis jetzt nur wenige: das Taurin, das Cystin und Rhodanverbindungen, außerdem die Atherschwefelsäuren verschiedener Verbindungen der aromatischen Reihe. Mit Ausnahme der Ätherschwefelsäuren entstehen diese Stoffe im Tierkörper ausschließlich aus dem Eiweiß. Die Atherschwefelsäuren dagegen werden aus Schwefelsäure und organischen Verbindungen unter Wasserabspaltung gebildet, sie stehen also in weniger direkter Beziehung zu dem Eiweifs, als die erstgenannten Stoffe. In den Pflanzen kommen zahlreiche schwefelhaltige Verbindungen vor, von welchen man direkte Beziehungen zum Eiweiß noch nicht kennt; wahrscheinlich kommt ein derartiger näherer Zusammenhang dieser Stoffe, wie er im Tierkörper besteht, hier im allgemeinen nicht vor. Es ist aber sehr bemerkenswert, dass nur einzelne Pflanzenfamilien dadurch ausgezeichnet sind, dass sie schwefelhaltige Verbindungen besonderer Art erzeugen, und dazu gehören vor allem die Cruciferen. Verfasser hat nun eine Reihe von Versuchen angestellt 1. über den Gehalt verschiedener Cruciferensamen an Ätherschwefelsäuren; 2. über die Spaltung der Ätherschwefelsäure durch die in den Samen enthaltenen Fermente; 3. über das Verhalten der Ätherschwefelsäuren bei der Keimung und 4. über die Fermente der Cruciferensamen. Wir verweisen die Interessenten auf diese Arbeit, welche in der Zeitschr. f. physiol. Chemie XII. Bd. 5. Heft enthalten ist.

Zur Biologie der normalen Milchkotbakterien. Von Dr. Adolf Baginsky. Durch Escherich's wertvolle Untersuchungen ("Die Darmbakterien des Säuglings", Stuttgart 1886, bei Ferd. Enke) ist die bakteriologische, nach den modernen und exakten Koch 'schen Züchtungsmethoden gewonnene Kenntnis der in normalen Milchfäces der Kinder vorkommenden Mikroorganismen geschaffen worden. Escherich, unter den in den normalen Milchfäces vorkommenden verschiedenen Bakterienformen zwei als konstante und stets wieder-kehrende zu isolieren, die er mit den Namen Bacterium lactis aërogenes

und Bacterium coli commune belegte. Die mit beiden angestellten biologisch-chemischen Untersuchungen erwiesen, dass dem ersteren, unter Gasbildung, eine ausgiebige Spaltung des Zuckers bei geringerem Eiweiß-konsum zukommt, während der letztere weder auf den einen, noch auf den anderen Nährstoff besondere Einwirkung zeigt. Beide Bakterienarten bringen, die erstere rascher, die letztere langsamer und mit nicht so massigem Niederschlage, die steril gemachte Kuhmilch unter Säurebildung zur Gerinnung. Die von Bacterium lactis gelieferte Säure wird als Milchsäure angesprochen und wird daher dasselbe auch Milchsäure-bazillus oder Darmmilchsäurebazillus genannt. Der Verfasser, welcher sich seit längeren Jahren mit den pathologischen Prozessen im kindlichen Darmtractus beschäftigt, hat es unternommen, die bakteriologischen Untersuchungen Escherich's nachzuprüfen, vor allem aber die von jenem aufgedeckten biologisch-chemischen Wirkungen der genannten Bakterien zu untersuchen, in der Hoffnung, dabei auch über gewisse pathologische Vorgänge, welche in dem kindlichen Darmtractus ablaufen, Aufklärung zu erhalten. Er hat diese Untersuchungen derart angestellt, dass er zunächst aus normalem, unter aseptischen Cautelen aus dem Darm von Brustkindern entnommenen Fäces nach Koch 'scher Methode Plattenkulturen anlegte, von den Platten die Bakterien in Reinkulturen auf Fleischpeptongelatine, Agar-Agar, Kartoffeln züchtete und diese so gewonnenen rein kultivierten Bakterien zu biologisch-chemischen Untersuchungen verwandte. Bei diesen Versuchen hat nun Verfasser gefunden, dass das Bacterium lactis aërogenes (Escherich) den Milchzucker in ausgiebigster Weise, unter Bildung kleiner Mengen von Aceton, zu Essigsäure und weiter zu Kohlensäure, Methan und Wasserstoff vergärt und dass bei dieser Gärung nur ganz geringe Mengen von Milchsäure zu entdecken sind. Die neutralen milchsauren Salze aber führt dieses Bacterium in buttersaure über und reiht sich so den schon bekannten, von Pasteur und Fitz beschriebenen Buttersäurebildnern an. Amylum wirkt das Bacterium nur unter Sauerstoffzufuhr ein, doch trat eine Zuckerbildung nicht auf, vielmehr erschien auch hier direkte Bildung von Essigsäure. Während Verfasser nur insoweit zu übereinstimmenden Resultaten mit denjenigen Escherich's gekommen ist, dass das Bacterium lactis eine intensive Gärungswirkung auf Zucker hat, konnte er konstatieren, dass eine der Eiweissfäulnis entsprechende Wirkung von dem Bacterium auf die stickstoffhaltigen Bestandteile der Milch nicht ausgeübt wird, vielmehr fehlten, wenngleich ein gewisser Verbrauch von stickstoffhaltigem Material stattfindet, die Produkte der Eiweißfäulnis vollständig. - Die hervorragende Eigenschaft des Bacteriums, Essigsäure zu bilden, veranlassen den Verfasser, für dasselbe den Namen Bacterium aceticum vorzuschlagen, was um so zweckmäßiger wäre, als schon einige in der Milch vorkommende Bakterien den Namen Bacterium lactis führen. (Zeitschr. f. physiol. Chemie XII, 5.)

Untersuchungen über den Hämoglobingehalt des Blutes bei vollständiger Inanition. Nach Versuchen von Dr. S. Groll, mitgeteilt von L. Hermann. Groll wollte durch seine Versuche das Verhältnis des Hämoglobins zu der Gesamtmenge der festen Bestandteile des Blutes im Hungerzustande kennen lernen und entnahm den Versuchsteilen in mehrtägigen Zwischenräumen einige Gramm Blut, meist aus den Arterien, verwandte den kleineren Teil zur hämometrischen Untersuchung, den Rest zur Bestimmung des bei 110° getrockneten festen Rückstandes. Der Hämoglobingehalt wurde mittels des sehr brauchbaren von Fleisohl'schen Hämometers bestimmt. Groll kam durch seine Versuche zu der Überzeugung, daß während des Hungerns das Verhältniß des Hämoglobins zu den übrigen festen Bestandteilen sich zu

Gunsten des ersteren ändert. Das Hämoglobin wird beim Hungern weniger rasch aufgezehrt als andere feste Bestandteile. Pflüger's Archiv 1888, 5, 6, durch Med.-chirurg. Rundschau 1888, 14.)

Über Glykogen im Harn der Diabetiker. Von Prof. Leube. Während im Harn Gesunder und an Diabetes insipidus Leidender kein Glykogen nachweisbar ist, wurde dasselbe von Leube in einem Falle von Diabetes mellitus in folgender Weise nachgewiesen: Der Harn wurde direkt in absoluten Alkohol gelassen, die Niederschläge gesammelt, getrocknet, mit destilliertem Wasser aufgenommen und dies so oft wiederholt, bis das wässerige Extrakt sich frei von Zucker erwies. Das Glykogen wurde dann sowohl durch Jodkalium als auch durch Überführung in Zucker (Kochen mit Schwefelsäure, Neutralisieren etc.) nachgewiesen. (Münch. med. Wochenschr. 1888, 24, durch Med.chirurg. Rundschau 1888, 14.)

### Toxikologie.

Über die physiologische Wirkung von Senecio canicida. Von M. Debierre. Die zu den Kompositen gehörende Senecio canicida wurde von den Mexikanern, wie schon ihr Name andeutet, zum Töten der Hunde gebraucht, doch fand sie auch Anwendung innerlich als schweißtreibendes Mittel und äußerlich bei Geschwüren des Rachens und bei Hautkrankheiten. Gouillouet veröffentlichte die erste Studie über diese Pflanze, aus welcher wir entnehmen, dass das giftige Prinzip derselben, welches nicht nur auf Hunde, sondern auf alle Tiere tödlich wirkt, in geringer Menge in den Blättern, reichlicher in der Wurzel enthalten ist. Die Vergiftung verläuft in drei Stadien, nämlich in dem der Erregung, der Ruhe und der Krämpfe. Bei allen Tieren steigt die Temperatur bis zum Tode, welcher durch respiratorische Lähmung eintritt; die Pupille ist erweitert, das Blut schwarz und flüssig, Hirnhäute mit Blut überfüllt. Das Gift wirkt subcutan rascher, als durch den Mund genommen. Die Giftwirkung der Senecio canicida lässt sich nicht gut in die der bisher bekannten Gifte einreihen. Während das Gift die Schließmuskel der Blase und des Mastdarms lähmt, reizt es zugleich die platten Muskelfasern des Darmes, der Blase und der Iris. Es tötet durch Stillstand der Atmung und bewirkt Krämpfe, welche ähnlich den durch Strychnin hervorgerufenen sind, doch unterscheidet es sich von dem Strychnin durch die Herabsetzung der Reflexerregbarkeit. (Aus Les nouveaux remèdes 8./6. 1888, durch Med.-chirurg. Rundschau 1888, 13.)

Über die toxischen Wirkungen des Zinns mit besonderer Berücksichtigung der durch den Gebrauch verzinnter Konservebüchsen der Gesundheit drohenden Gefahren. Von E. Ungar und G. Bodländer. Von den wenigen vorhandenen Arbeiten über die Toxilogie des Zinns war nur diejenige von White beachtenswert, welcher mit dem weinsauren Zinnoxydulnatron und dem essigsauren Zinntriäthyl experimentiert und nach intravenöser und subcutaner Injektion dieser Zinnverbindungen heftigen Katarrh der Darmschleimhaut und Rückenmarklähmung, sowie Reizung von Gehirn und Medullarcentren als Affektionen des Centralnervensystems beobachtet hatte. Die Verfasser, welche ein besonderes Interesse der chronischen Zinnvergiftung widmen, als der vom hygienischen Standpunkt aus wichtigsten Vergiftungsform, untersuchten mittels subcutaner Injektion bei Fröschen, Kaninchen, Katzen und Hunden die Wirkung genau bestimmter kleiner und kleinster Mengen Zinn bei häufigerer Darreichung; ferner, ob nach Eingabe mit dem Futter vom Magen aus genügende Mengen Zinn zur Hervorbringung einer Intoxikation resorbiert werden können. Sie erbrachten durch ihre Versuche den Nachweis, daß auch durch nicht metallorganische, dem Organismus per os zugeführte Zinnverbindungen, wenn dieselben nur längere Zeit hindurch verabreicht werden, schließlich eine Allgemeinintoxikation und zuletzt der Tod herbeigeführt wird. Die Untersuchung des Harns und Kotes bei einem Subcutanversuche ergab, daß der weitaus größte Teil des Zinns durch diese Exkrete zur Ausscheidung gelangt. Im Gegensatz zur Bleivergiftung sind bei dieser Ausscheidung die Nieren besonders stark beteiligt, doch ohne selbst erkrankt zu sein und etwa das Metall an Eiweifs gebunden auszuscheiden. Nachdem die Verfasser so die Möglichkeit einer chronischen Zinnvergiftung auch durch Aufnahme des Zinns per os erwiesen hatten, glauben sie die Frage, ob durch den Genuss zinnhaltiger Konserven, abgesehen von einer etwaigen Lokalwirkung, eine Allgemeinintoxikation, eine chronische Zinnvergiftung erfolgen könne, bejahen zu müssen. Dass ein Teil des in den Konserven enthaltenen Zinnes in der That in den Säftekreislauf aufgenommen wird, bewiesen die Analysen des Harnes eines Mannes, der länger und reichlich zinnhaltige Konserven genossen hatte, doch ist in dem nur zeitweisen Genufs zinnhaltiger Konserven keine besondere Gefahr zu sehen. Die Hauptfrage geht dahin: ob die Verpflegung auf größeren Seereisen, auf längeren Expeditionen oder die Verpflegung der Truppen im Felde in ausgedehntem Masse durch solche zinnhaltige Konserven bewirkt werden darf.

Das Hauptaugenmerk wird prophylaktisch darauf zu richten sein, daß kein zu saurer Speise-Inhalt und namentlich kein Weinsäurezusatz den Zinnbelag der Konservebüchsen allzusehr angreife und auflöse. Vermutlich sind schon leichtere Zinnvergiftungen den Ärzten vorgekommen, doch wurden dieselben jedenfalls auf andere, das Zinn verunreinigende Metalle oder das zum Löten benutzte Blei bezogen. Zu so hochgradigen Erkrankungen wie bei den beschriebenen Tierversuchen dürfte es beim Menschen kaum kommen, vielmehr werden nur leichtere nervöse Störungen, geringe Beeinträchtigung der Mobilität und des Sensoriums, ein Darniederliegen der Kräfte, mäßige Abmagerung und Blutarmut und andere mehr unbestimmte Krankheitserscheinungen sich zeigen, wie man sie auch bei den leichteren Formen anderer chronischen Metallvergiftungen antrifft. (Zeitschr. f. Hygiene II p. 241. — Centralbl. f. Klin. Med. 1888,

15. — Med.-chirurg. Rundschau 1888, 13.)

Anhalonium Lewini. Von Dr. L. Lewin. Verfasser brachte aus Amerika eine Droge mit, welche die Firma Parke, Davis & Co. aus Mexiko erhalten und ihm übergeben hatte. Ihr Standort wird geheim gehalten, doch soll sie in der Heimat als "Muscale Buttons" bezeichnet werden und als ein narkotisches Genussmittel verkauft und gebraucht werden. Die in Amerika angestellte botanische Untersuchung ergab nur, dass die Droge von einer Cactee herstamme. Hennings gelang es, in der fraglichen Droge Blüten zu finden, wodurch eine genaue Bestimmung ermöglicht wurde, welche ergab, dass ein Anhalonium vorliege, und zwar eine neue, dem Anhalonium Williamsii nahestehende Spezies. Da Verfasser diese Droge einer eingehenden Untersuchung unterworfen und in derselben ganz eigentümliche Wirkungen erkannt hatte, nannte Hennings diese Spezies Anhalonium Lewini, und reiht sich dieselbe als siebente Art den bereits bekannten sechs Anhalonien an. Dass dieselbe so lange unbekannt geblieben, ist deshalb nicht verwunderlich, weil diese Cacteen die höchsten Felsengebirge bewohnen und an schwer zugänglichen Zackfelsen vorspringend wachsen, sowie mit ihren langen, rübenförmigen Wurzeln tief eindringen. Es unterscheidet sich diese Melocacteengattung auf Grundlage ihrer natürlichen Standortsverhältnisse,

Lemaire angab, von allen anderen Cacteen, denn diese gedeihen in unseren Kulturen, selbst im Norden, ziemlich gut, während die Anhalonien allein schlecht anschlagen. — Verfasser hat nun bei seinen Untersuchungen über das chemische Verhalten des Anhaloniums eine basische syrupöse Substanz gewonnen, welche er "Anhaloniu" nennt. Dieselbe geht auf Zusatz von Säuren leicht in Lösung über und es entstehen beim Verdampfen z. B. der schwefelsauren Lösung nadelförmige Krystalle, die sich leicht in Wasser lösen.

Verhalten des schwefelsauren Anhalonins gegen Reagentien:

|  | Jodjod-<br>kalium                                   | Pikrin-<br>säure                                    | Gold-<br>chlorid  | Phos-<br>phor-<br>wolfram-<br>säure | Gerb-<br>säure                | Platinchlorid   |
|--|---|---|---|-------------------------------------|-------------------------------|---|
| Niederschlag:                          | braun-<br>rot,<br>amorph                            | gelb,<br>krystal-<br>linisch<br>werdend             | braun-<br>rot,<br>krystal-<br>linisch                           | weifs,<br>krystal-<br>linisch       | gelblich-<br>weifs,<br>amorph | nach einigem<br>Schütteln<br>braunrote<br>garbenartig<br>aggregierte<br>Krystalle |
| In Alkohol                             | löslich   | leicht<br>löslich                                   | löslich   | un-<br>löslich                      | leicht<br>löslich             | löslich   |
| Äther                                  | löslich   | leicht<br>löslich                                   | löslich;<br>beim Er-<br>wärmen<br>wird die<br>Lösung<br>blutrot | leicht<br>löslich                   | leicht<br>löslich             | löslich   |
| Säure                                  | im Über-<br>schufs<br>beim Er-<br>wärmen<br>löslich | im Über-<br>schufs<br>von Salz-<br>säure<br>löslich | im Über-<br>schufs<br>vonSalz-<br>säure<br>löslich              | un-<br>löslich                      | un-<br>löslich                | löslich   |
| Ammoniak                               | löslich   | löslich   | löslich   | mit Opa-<br>lescens<br>löslich      | löslich                       | löslich   |
| Überschufs<br>des Fällungs-<br>mittels | un-<br>löslich                                      | un-<br>löslich                                      |   | leicht<br>löslich                   | teilweise<br>löslich          | unlöslich   |

Bei der Prüfung der Wirkung des Anhalonium Lewini und des Anhalonins stellte Verfasser die überraschende Thatsache fest, daß es sich hier um eine ganz ausserordentlich giftige Substanz handle, welche ähnliche Zustände hervorruft, wie sie bei Vergiftungen mit Strychnin beobachtet sind. — Verfaser schließt seine interessante Arbeit mit der Bemerkung: "Somit wäre zum ersten Male dargethan, daße eine Cactee außerordentlich heftige allgemeine Giftwirkungen besitzt. Es wird sich nun darum handeln, die Chemie

dieses Anhaloniums weiter aufzuklären und alsdann an die Untersuchung anderer Anhalonien zu gehen. Zu erforschen ist aber auch, in welcher Weise, für welche Zwecke und in welchem Umfange diese "Muscale Buttons" als Genufsmittel gebraucht werden." Verfasser hofft, in nicht langer Zeit hierüber Aufklärung geben zu können. (Sep.-Abdr. a. Archiv f. exper. Pathol. u. Pharmakol. 1888, Bd. XXIV.)

Über allgemeine und Hautvergiftung durch Petroleum. Von Dr. L. Lewin.

Bekanntlich waren schon vor der Einführung des amerikanischen Petroleums als Leuchtmaterial ab und zu Vergiftungen mit den damals als Photogen, Solaröl oder Hydrokarbur bekannten, aus bituminösem Schiefer und Braunkohle dargestellten Beleuchtungsstoffen beobachtet worden. Seit dem eingetretenen Massenkonsum von Petroleum hat sich diese Art der Vergiftungen nicht unbedeutend vermehrt, indem zu den durch Genufs von Petroleum verursachten noch diejenigen hinzukommen, welche bei der Gewinnung und technischen Verarbeitung dieses Produktes, sowie wohl auch bei dessen freilich seltener Anwendung zu medizinischen Zwecken zustande kommen.

Verfasser hat seit langer Zeit an verschiedenen Tieren die Wirkungen des käuflichen Petroleums und seiner Bestandteile studiert und besonders in letzter Zeit während seiner Anwesenheit in den amerikanischen Öldistrikten die günstige Gelegenheit, bezügliche toxikologische Beobachtungen machen zu können, und hofft derselbe, daß diese vielleicht imstande sein dürften, über einige wesentliche Punkte Aufklärung zu geben, die bisher als unvereinbar kontrovers galten.

Nachdem Verfasser auf die in der Litteratur beschriebenen (17) Vergiftungsfälle mit Petroleum, auf die Symptome bei denselben, sowie die Therapie eingegangen, welch letztere sich auf die Verabfolgung von Brech- und Abführmitteln, sowie Magenausspülungen beschränkte, schildert er seine eigenen Versuche, welche er mit innerlich eingeführtem Petroleum an Tieren gemacht, an welche er die Untersuchung des Harnes und Kotes anschließt, und kommt dann zu folgenden Schlußfolgerungen:

Das Petroleum ist als Gift zu bezeichnen, weil es imstande ist, vorübergehende oder dauernde Störungen von Organfunktionen mit oder ohne erkennbare Störungen an Geweben herbeizuführen.

Eingeatmete Petroleumdämpfe können nur unter besonders ungünstigen äußeren oder individuellen Umständen beim Menschen Intoxikationssymptome herbeiführen.

Die Wirkung des Petroleums oder von Petroleumbestandteilen auf die Haut ist eine giftige, und sind es auch hier, wie bei dem Genußs desselben, die schweren Öle, welche die nachteiligsten Folgen haben, während die leichten Öle und das Brennöl als die minder gefährlichen nachgewiesen sind. (Sep.-Abdr. aus Virchow's Archiv f. path. Anat. u. Phys. u. f. klin. Med. 1888.)

P.

### Therapie.

Sulfonal, ein neues Schlafmittel. Von Prof. A. Kast in Freiburg. Bekanntlich entstehen durch die Oxydation der bei der Vereinigung von Aldehyden resp. Ketonen und Merkaptonen gewonnenen Verbindungen Substanzen, welche zwei Radikale SO<sub>2</sub> R¹ (wobei R¹ ein einwertiges Alkoholradikal bedeutet), an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden, enthalten. Solcher Körper haben namentlich Baumann und seine Schüler mehrere dargestellt und von diesen "Disulfone" genannten Körpern zuerst

mit dem Oxydationsprodukt der Verbindung des Äthylmerkaptons mit Aceton, dem Diäthylsulfodimethylmethan, dem sogenannten Sulfonal  $(CH_3)_2 = C = (SO_2C_2H_5)_2$  Versuche angestellt. Das Sulfonal krystallisiert in geruch- und geschmacklosen Tafeln, die sich in Alkohol leicht und in heißem Wasser leichter als in kaltem lösen. Durch Versuche an Hunden ergab sich, daß dieses Präparat seine physiologische Wirksamkeit hauptsächlich auf die graue Rinde des Großgehirns ausübt, indem es rauschähnliches Verhalten der Sensibilität und der Mobilität erzeugte. Beim gesunden Menschen bewirkten Dosen von 2 bis 3 g nach einer Stunde Gefühl von Schwere im Kopfe, Ermüdungsgefühl mit einer Abstumpfung gegen äußere Eindrücke, worauf in einigen Fällen ein mehrstündiger tiefer Schlaf eintrat, oder es verschwanden die genannten Erscheinungen, ohne daß sich Schlaf anschloß. Das Präparat wirkte demnach bei Gesunden nicht als ein unbedingt Schlaf erzwingendes, sondern nur als ein das freiwillige Schlafbedürfnis unterhaltendes resp. steigerndes Arzeneimittel. Ebenso wirkte es in Dosen von 2 g bei Patienten mit nervöser Schlaflosigkeit, bei Schlaflosigkeit in acuten Krankheiten und bei der Schlaflosigkeit der Greise. Schädliche Nebenwirkungen auf Puls, Respiration, Verdauungsorgane, auf die Innervation der Muskeln waren nicht zu bemerken. Versuche mit großen Dosen an Hunden verursachten kein Darniederliegen des Blutdruckes, auch bei Menschen war ein ungünstiger Einflus solcher Dosen des Mittels auf das Herz- und Gehirnsystem nicht zu konstatieren. Kast empfiehlt daher das Sulfonal als ein in allen den Fällen anwendbares Mittel, wo es angezeigt ist, das normale periodische Schlafbedürfnis zu unterstützen und da, wo es fehlt, hervorzurufen, (Berl, klin, Wochenschr, 1888, 16.)

Über Anthrarobin, ein therapeutisches Ersatzmittel des Chrysarobins und der Pyrogallussäure. Von G. Behrend. Die Heilwirkung des Chrysarobins gegen Psoriasis soll, nach C. Liebermann, in dessen reduzierender Wirkung begründet sein, indem dasselbe durch Aufnahme von Sauerstoff in Chrysophansäure übergeht, und demnach sollen auch andere ähnlich chemisch konstituierte Körper bei ihrer Oxydation an der Luft die gleiche Heilwirkung äufsern. So empfiehlt Behrend Alizarin durch Reduktion von Liebermann aus Zink dargestelltes Präparat, welches Ammoniaks und Anthrarobin nannte. Dasselbe ist von gelblicher Farbe, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Eisessig und Alkohol; schon in der Kälte leicht löslich in verdünnten, wässerigen Alkalien und Ammoniak. Diese Lösungen sind, da sie begierig Sauerstoff aufnehmen, nicht beständig. Das Präparat wurde teils in 10- bis 20 proz. Vermischungen mit Schweinefett oder Lanolin, teils in ebenso starken alkoholischen Lösungen bei Psoriasis, Herpestonsurans, Erytrasma und Pityriasis versicolor von Behrend, bei den drei erstgenannten Krankheiten mit sehr gutem Erfolg, in Anwendung gebracht; wenn es auch langsamer wirkt als das Chrysarobin, so bringt es doch ohne jedwede Reizerscheinung die Krankheiten sehr schnell zur Rückbildung; nur bei Pityriasis versicolor gibt Behrend dem Chrysarobin den Vorzug. Das Anthrarobin wirkt intensiver als die Pyrogallussäure. (Durch Med.chirurg. Rundschau 1888, 12.)

Ein einfaches Verfahren, Zähne schmerzlos auszuziehen. Hénoque und Frédet empfehlen Zerstäubungen von Äther in der Umgebung des äusseren Gehörloches. Indem so auf die Austreibung der Trigeminusäste im Gesichte eingewirkt wird, erhält man eine Anästhesie, die ausreicht, Zähne schmerzlos auszuziehen. Dieses Verfahren soll leicht und gefahrlos sein. (Therap. Monatshefte, 1888, 3.)

Jodpillen gegen Lungentuberkulose empfiehlt Dr. Herard. Die Verwendung basiert auf den neuen antiseptischen Theorien. Er reicht vor dem Schlafen 2 bis 4 Stück der nachstehenden Pillen:

> Rp. Jodi . . . . . . . . . . . . 0,015 Extr. nuc. Juglandis . . . 0,20 f. pillul. No. 60,

(Durch Med.-chirurg, Rundschau, 1888, 12.)

Terpentinöl als Hämostaticum bei Nasenbluten. Dr. M. Ernye in Budapest hat in Fällen von unstillbarem Nasenbluten, in welchen andere Mittel bereits erfolglos angewendet waren, angeregt durch eine Notiz in Billroth's allgemeiner Chirurgie über die blutstillenden Eigenschaften des Terpentins, dieses Mittel in Form von in Terpentinöl getauchten Tampons mit überraschendem momentanen Erfolge angewendet. Um die intensiven Reizerscheinungen auf die Nasenschleimhaut zu verhindern, dürfte es sich empfehlen, das Terpentinöl zu verdünnen. (Wiener med. Blätter, 1888, 13.) — Med.-chirurg. Rundschau, 1888, 13.)

Gegen Migrane empfiehlt Dujardin-Beaumetz, folgende Mixtur auf einmal zu nehmen:

 Ethoxycoffeini
 0,25

 Natri salicylici
 0,25

 Cocaïni hydrochl
 0,02

 Aq. Tiliae
 20,00

 Syr. capill. veneris
 10,00

(Aus Les nouveaux remèdes, 1888, 6, durch Med.-chirurg. Rundschau, 1888, 13.)

Eseridin, das von C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim in den Calabarbohnen entdeckte und in Tetraëdern krystallisierende Alkaloid steht dem Physostigmin sehr nahe, es geht schon beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in dasselbe über. Daher ist beim Auflösen desselben in verdünnten Säuren ein Erwärmen thunlichst zu vermeiden. Das Eseridin erzeugt Durchfall mit nur geringer oder ganz fehlender übler Nebenwirkung auf die Centralorgane. Toxische Gaben von Eseridin sind sechsmal größer als von Physostigmin. Es ruft in geringerem Maßstabe nervöse Symptome hervor als das Physostigmin und besitzt dabei die gleiche Darmwirkung.

Das Eseridin findet als laxierendes und als rückenmarkerregendes Mittel (ohne die kumulierende Wirkung des Strychnins) therapeutische Verwendung. Man verwendet für große Haustiere 1 proz., für kleinere 0,4 proz. Lösungen und bereitet dieselben, indem man zu je 0,1 g Eseridin etwa 1 gtt. Acid. sulfur. dil. zusetzt. Eine solche Lösung läßet sich lange unverändert aufbewahren; die Reaktion an der Injektionsstelle ist sehr

gering.

Die genannte Firma bringt das Eseridin in großen Krystallen und in Pulverform in den Handel; die letztere Form gilt für die empfehlenswertere, da sich das pulverisierte Eseridin viel leichter auflöst. Der Schmelzpunkt beider Präparate liegt bei 132 °C.

### Vom Auslande.

Zur Statistik des Arzeneimittelverbrauchs haben Bourgoin und de Beurmann einen außerordentlich interessanten Beitrag geliefert in Form einer die Jahre 1876 bis 1885 umfassenden Zusammenstellung der wichtigsten Änderungen, welche sich in der angedeuteten Richtung in der Centralapotheke der Pariser Hospitäler bemerklich machten.

Wie zu erwarten stand, sprang der Einfluss der antiseptischen Wundbehandlung auf den Verbrauch bestimmter Mittel am meisten in die Augen. Es stieg während der genannten zehn Jahre in jener Centralapotheke der Verbrauch an Carbolsäure von 369 auf 11 217, an Borsäure von 10 auf 1909, an Thymiansäure von 0,25 auf 12,42, an Thymol von 0 auf 3,95, an Kaliumpermanganat von 8,35 auf 28, an Sublimat von 102 auf 314, an Jodo form von 22 auf 353 kg, während der an Salicylsäure im gleichen Zeitraume von 20 auf 7 kg zurückgegangen ist. Dieses Zurückgehen des Salicylsäureverbrauches mag auf den Umstand zurückzuführen sein, dass diesem Mittel, soweit es als innerliches Antisepticum in Betracht kommt, durch das Natriumsalicylat, dessen Verbrauch von 182 auf 355 kg gewachsen ist, und durch das Wismutsalicylat, dessen Konsum sich von 0 auf 18 kg erhöht hat, eine namhafte Konkurrenz entstanden ist, während es als Antipyreticum längst durch die neueren derartigen Mittel verdrängt wurde. Dass man es beim Wismutsalicylat hauptsächlich auf die Salicylsäure und weniger auf das Wismut abgesehen hat, geht wohl am besten daraus hervor, dass der Verbrauch an Bismutum subnitricum, welches man mit Vorliebe gegen einfache Diarrhöen gibt, durch jenen Wettbewerb sich nicht vermindert hat, vielmehr von 347 auf 419 kg gestiegen ist.

Einigermaßen überraschen muß es, daß der Verbrauch an Chinin und Chinarinden sich trotz des Auftauchens der synthetischen Antipyretica nicht verringert, sondern vermehrt hat. Er stieg für Chininsulfat von 47 auf 70, für China Loxa von 2610 auf 4078, für China flava von 91 auf 161 kg und ging nur für China grisea ein wenig, nämlich von 7749 auf 7325 kg zurück. Man darf allerdings nicht vergessen, daß das erste, von durchschlagendem Erfolge begleitete synthetische Antipyreticum erst im Jahre 1884 in Gebrauch kam und die vorliegende Statistik mit

dem Jahre 1885 schliefst.

Der Verbrauch an Eisenpräparaten hat sich im ganzen nicht verändert, doch ist das Ferrum reductum vollständig verlassen worden, um dem angeblich leichter rein zu erhaltenden Ferrum pulveratum Platz zu machen. Ferrum jodatum wird seit fünf Jahren nur noch in Form des Syrups angewendet. Die Verwendung von Arsenikalien hat zugenommen, Lithiumcarbonat ist in Aufnahme gekommen. Die salzigen, vegetabilischen und drastischen Abführmittel sind im nämlichen Verhältnisse wie vor 10 oder 20 Jahren im Gebrauch geblieben, nur bei den sog. Infektionskrankheiten, bei denen die Infizierung im Nahrungskanal stattfindet, ist man von der Darreichung von Abführmitteln zurückgekommen und hat dieselben durch innerliche Desinfektionsmittel, wie Naphtalin, Naphtol, Salol, Naphtalol, ersetzt. Blutegel werden kaum noch verwendet. Die Alkoholica, deren Verbrauch bis zum Jahre 1880 fortwährend, und zwar in riesigem Verhältnisse, gewachsen war, haben seither etwas an Terrain verloren, wie es scheint, weil man wieder mehr Wert auf eine aktive Therapie zu legen beginnt und damit die reinen Tonica etwas zurücktreten, wofür auch noch der Umstand spricht, daß die Caffeinpräparate den nämlichen Gang verfolgt haben.

Einen enormen Verbrauchszuwachs haben die Anästhetica aufzuweisen und die ihnen virtuell nahestehenden Mittel. Derselbe stieg für Chloroform von 326 auf 787, für Äther von 629 auf 1145 kg. Der Opium verbrauch ist etwa gleich geblieben, derjenige des Morphiums gestiegen. Die narkotischen Hauptextrakte zeigten keine Veränderung,

dagegen erhöhte sich der Bedarf an Chloral von 350 auf 840, derjenige an Bromkalium von 813 auf 1886 kg. Über den Werth des Bromnatriums scheinen die Ansichten noch zu schwanken, da sein anfangs geringfügiger Verbrauch erst auf 53 kg stieg, um dann wieder auf 39 kg zurückzugehen. Der Verbrauch an Bromammonium ist ebenfalls im Zunehmen. Der Wechsel im Verbrauch der Bromsalze hängt mit der verschiedenen Beurteilung des Anteils zusammen, welcher dem Metall und dem Brom bei der Heilwirkung zukommt. Weiter verbreitet sich der interessante Berichtzunächstnicht. (Bull. de Thérap. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 458.)

Zur Statistik des Arzeneimittelverbrauchs, worüber schon oben berichtet, bringen die gleichen Autoren weitere, gleichfalls der Pariser Hospitaltherapie entnommene Beiträge. Es stieg hiernach der Verbrauch an Antipyrin von 0,725 auf 26,4 kg innerhalb eines Jahres. Die anderen synthetischen Antipyretica waren bei Aufstellung der nur die Jahre 1876 bis 1885 umfassenden Statistik meist noch nicht im Gebrauch, teils auch nur in kleinen zu bald wieder aufgegebenen Versuchen dienenden Mengen verwendet worden.

Die sog. Antispasmodica, wie Aqua Laurocerasi, Kampfer etc., haben ihre Stellung im Arzeneischatze behauptet, die Excitantien des Muskelsystems, wie Veratrin, Strychnin, Brucin und deren Rohmaterialien, wiederholte Schwankungen ihrer Beliebtheit erlebt, dagegen Secale cornutum und sein Extrakt eine fortwährende

Steigerung ihrer Anwendung erfahren,

Der Gebrauch der einfachen Amara nimmt im ganzen genommen stetig ab, denn die leichte Zunahme bei Gentiana und Colombo wird durch die Abnahme bei Lupulin, Quassia etc. weit mehr als ausgeglichen. Vielleicht hängt diese Erscheinung mit dem starken Rückgange in Verordnung der in Frankreich viele Jahrhunderte hindurch so beliebt gewesenen "Tisanen" überhaupt zusammen. Übrigens scheinen trotz alledem die bitteren Mittel einen unleugbaren günstigen Einfluß auf die Verdauungsthätigkeit zu äußern.

Antimonialien, Digitalis, Ipecacuanha sind stehen geblieben, Folia Jaborandi und Pilocarpin entschieden zurückgegangen. Der Verbrauch an Cocablättern hat sich von 2 auf 36 kg, derjenige an Cocaïn von 44 auf 640 g erhöht. Kalium chlorat. und Borax hatten sich eines wachsenden Verbrauches zu erfreuen, ebenso das Kreosot und das Santelöl, wogegen der Gebrauch von

Cubeben und Copaivabalsam merklich abgenommen hat.

Bandwurmmittel sind überhaupt weniger in Anwendung gekommen und unter ihnen Kousso und Filix mas besonders zurückgetreten, während Cortex Granati sich oben hielt und der Verbrauch

an Pelletierin namhaft gewachsen ist.

Der Verbrauch an Pepsin, welcher sich von 200 g im Jahre 1860 auf 89 kg im Jahre 1879 gesteigert hatte, ist seitdem wieder auf 50 kg zurückgegangen. Auf Grund physiologischer Anschauungen in die Therapie eingeführt, hat sich dieses Mittel dank seiner Unschädlichkeit darin erhalten, während man doch einen wirklichen Nutzen in Bezug auf Beseitigung falscher Gärungen und Nachhilfe bei der durch ungenügende Absonderung von Albumin lösenden Verdauungssäften geschwächten Verdauung weit eher von Salzsäure erwarten darf, welche heute meistens gegeben wird. Der Verbrauch an flüssigen Peptonen hatte 1883 sein Maximum mit 1000 kg erreicht, während die festen Peptone noch 1885 eine Zunahme bis auf 349 kg aufzuweisen hatten.

Bei allen Jodpräparaten, mit Ausnahme von Jodblei, ist der Verbrauch in die Höhe gegangen, so bei Tinctura jodi von 673 auf 1576 kg, bei Kalium jodatum von 531 auf 1075 kg, bei Natrium jodatum von 0 auf 11,5 kg. Dagegen verschwinden Caustica und Vesicantia mehr und mehr.

Die Anwendung der Merkurialien ist eine zunehmende, sie stieg bei Hydrarg. oxydat. von 0,7 auf 2,3, bei Sublimat, wie schon erwähnt von 102 auf 314, bei Calomel von 22 auf 45, bei Hydrarg. jodat. flav. von 5 auf 15, bei Hydrarg. bijodat. von 1,4 auf 19,6, bei Hydrarg. sulfuric. basic. von 10 auf 25 kg. (Sollte nicht vielleicht in Paris die Gelegenheit zu solchen Verordnungen gewachsen sein?)

Schwefelalkalimetalle verdrängen schrittweise die natürlichen Schwefelwasser, Silbernitrat wird in immer größerer Menge verbraucht; der Glycerinbedarf ist von 7000 auf 23 000 kg gestiegen, da dieser Stoff mehr und mehr das Fett bei Salben ersetzt. Der Collodium verbrauch hat sich von 195 auf 297 kg erhöht.

Aus alledem ergeben sich zwei unbestreitbare Thatsachen: die allgemeine Aufnahme und Vergrößerung des Gebrauches der Antiseptica und Anästhetica, und diese letzteren beiden sind es, welche der heutigen Therapie ihren Stempel aufdrücken. (Bull. de Thérap. p. Journ. d. Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 517.)

Eine Kupfervergiftung durch den Genuss grüner Bohnen will Raynaud beobachtet haben. Die betreffenden Pflanzen waren zwischen Rebstöcken gezogen worden, welche zur Beseitigung einer Pilzerkrankung wiederholt mit einer Kupferlösung begossen worden waren. Der Versuch lehrte, dass selbst wiederholte Waschungen mit Wasser nicht im Stande waren, den starken Kupfergehalt dieser Hülsenfrüchte genügend zu beseitigen. (Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 505.)

Die Bestimmung des Zinks nach den seither üblichen Methoden hat ihre großen Mißstände. Fällt man mit Schwefelammon, so muß man 24 Stunden stehen lassen und hat dann noch mit sehr schlechter Filtration zu kämpfen, während die Fällung mit Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung nur wenig besser geht und außerdem einen zum Gelatinieren neigenden Niederschlag liefert. Der durch Alkalicarbonat erhaltene Niederschlag endlich ist sehr schwierig auszuwaschen und außerdem kann dieses Verfahren bei gleichzeitiger Anwesenheit von Erdalkalisalzen nicht benutzt werden. Riban hat nun gefunden, daß man sehr gut und bequem seinen Zweck erreicht, wenn man das betreffende Zinksalz durch Zusatz von Alkalihyposulfat in Zinkhyposulfat verwandelt und in diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff leitet. Hierbei scheidet sich das Schwefelzink nicht nur rasch und vollständig, sondern in so dichter Form ab, dass es sich trotz des durchgehenden Gasstroms sofort zu Boden senkt und eine völlig klare Flüssigkeit darüber läßt, welche sich in der Hauptsache abgielsen läst, worauf man den Niederschlag auf einem Filter sammelt und mit leichter Mühe vollständig auswäscht. Bei ausreichend, d. h. ziemlich stark verdünnter Lösung erhält man quantitativ genaue Zahlen. Man muß zunächst die Lösung des betreffenden Zinksalzes mit so viel Natriumcarbonat versetzen, dass eine leise bleibende Trübung eintritt, welche man durch einen Tropfen Salzsäure wieder beseitigt, dann gibt man einen Überschufs von Natriumhyposulfat hinzu, worauf man mit Wasser soweit verdünnt, dass im Liter nicht über 1 g Zink enthalten ist. Da aus dieser Lösung weder Eisen noch Mangan noch auch alkalische Erdmetalle durch Schwefelwasserstoff in der Kälte gefällt werden, so besitzt man in diesem Verfahren auch ein bequemes Trennungsmittel des Zinks von jenen Metallen. (Bull. de la Soc. chim. de Paris 1888, T. L. No. 9, p. 518.)

Eschscholtzia californica ist eine zu den Papaveraceen gehörende Pflanze, welche als schlafbringendes Mittel, besonders bei der Kinderpraxis, lieber als Opium, und zwar in Extraktform, angewendet wird. Bardet hat nun aus diesem Extrakt Morphin dargestellt, welches mit demjenigen aus Opium vollkommen identisch ist, und damit dieses Alkaloid erstmals in einer nicht zur Gattung Papaver gehörenden Pflanze nachgewiesen. Übrigens ist bei seiner Darstellung im ursprünglichen wässerigen Auszuge noch ein anderer, wie es scheint glykosidischer, Körper verblieben, welcher durch Phosphomolybdat gelb gefällt wird. (Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 525.)

Die Entfärbung von Farbstoffen durch Mikroorganismen scheint ein ebenso häufiger wie gegenwärtig eifrig studierter Vorgang zu sein. Raulin hat eine Anzahl von Aspergillus- und Mykoderma-Arten auf die verschiedensten Farbstofflösungen unter mannigfach geänderten Bedingungen wirken lassen und dabei nicht nur in der Regel eine Entfärbung des Farbstoffes beobachtet, sondern auch feststellen können, daß dieselbe mit einer Reduktion zusammenhängt. Dieselbe muß als eine direkte Lebensfunktion der Mikroben aufgefaßt und darf nicht etwa dahin gedeutet werden, dass letztere erst einen anderen chemischen Körper schaffen, welcher seinerseits reduzierend wirken würde. Übrigens ist nicht nur die Art der verwendeten Mikroben von großem und entscheidendem Einfluss auf die Wirkung gegenüber den Farbstoffen, sondern es verhalten sich auch die letzteren untereinander wieder verschieden unter dem Einflusse einer und derselben Mikrobenart. Man ist daher schon so weit gegangen, die Mikroben praktisch zu verwenden zur Erkennung bestimmter, zur Weinfärbung benutzter Farbstoffe. Dabei kommt nicht nur in Frage, ob und wie die Farbe durch bestimmte Mikroben verändert wird, sondern es ist auch mitunter von entscheidender Bedeutung, ob eine so entfärbte Flüssigkeit sich unter gewissen Bedingungen wieder aufs neue zu färben vermag. (Ac. de sc. p. Journ. de Pharm, et de Chim. 1888, T. 18, p. 454.)

Stickoxydulgas kann einfach, bequem und gefahrlos in folgender, von Campari angegebenen Weise gewonnen werden: Man erhitzt in einem Gasentwickelungskolben vorsichtig 50 g Stannochlorid mit 100 g Salzsäure von 1,21 spez. Gewicht und 9 g Salpetersäure von 1,38 spez. Gewicht bis zum beginnenden Sieden, wo dann für einige Augenblicke eine etwas stürmische, bald wieder aufhörende Gasentwickelung eintritt, die hauptsächsich durch Wasserdämpfe veranlafst ist und bald einem ganz ruhigen Gasstrom, aus reinstem Stickoxydul bestehend, Platz macht. Es werden hierbei gegen 1½ Liter Gas erhalten auf Grund der Umsetzungsformel: 2HNO<sub>3</sub>+4SnCl<sub>2</sub>+8HCl=5H<sub>2</sub>O+4SnCl<sub>4</sub>+N<sub>2</sub>O. Die genaue Einhaltung der angegebenen Gewichtsverhältnisse schützt vor zu stürmischer Entwickelung und vor jeder Explosionsgefahr. (Annali di Chim. e di Farmac. 1888, Ottobre, p. 253.)

Eine Anzahl Proben von Zineum oxydatum sind von H. Belcher Thornton untersucht worden, dabei stellte es sich heraus, daß keine dieser Proben kohlensäurefrei war. Der Gesamtgehalt an basischem Zinkcarbonat (ZnCO<sub>3</sub>(Zn2HO)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) schwankte zwischen 4,73 u. 21,14 Proz. Die Eigenschaft des reinen Zinkoxyds, aus der Luft Kohlensäure anzuziehen, dürfte wohl die Ursache sein, daß keine der untersuchten Proben kohlensäurefrei war. Mr. M. Conroy, der ebenfalls eine große Anzahl von Zinkoxydmustern, die jedoch direkt von den Fabrikanten bezogen waren, untersucht hat, fand dieselben fast alle kohlensäurefrei. (Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 956, p. 321.)

Zur Entfernung von jodsaurem Kali aus Jodkalium empfehlen Morse und Burton die Reduktion des jodsauren Salzes mit Zinkamalgam. Eine Lösung des verunreinigten Jodkaliums wird mit Zinkamalgam gekocht, wodurch das jodsaure Kali vollständig zu Jodkalium reduziert wird und sich Zinkoxyd abscheidet. Nach der Filtration ist die Lösung frei von Zink und Quecksilber. Das zur Verwendung kommende Zinkamalgam mußr reich an Zink sein, und das Filter mußs mit heißsem Wasser genäßt sein, ehe die heißse Salzlösung darauf gegossen wird. Die Wirksamkeit dieser Methode wurde an reinem jodsauren Kali gezeigt, 1 g davon in 50 ccm Wasser aufgelöst, wurde durch Zinkamalgam in 3/4 Stunden vollständig reduziert.

Kaliumchlorat und -bromat werden ebenfalls, aber viel langsamer, durch Zinkamalgam reduziert. (Analyst. Oct., p. 190, durch Pharm. Journ. Transact. No. 958, p. 347.)

Zu einigen neuen Halogenverbindungen des Magnesiums gelangten C. F. Grofs und E. J. Bevan durch das Studium der Elektrolyse von Chlormagnesiumlösungen, eines Prozesses, der zur Fabrikation von Bleichflüssigkeit in großem Maßstabe Anwendung findet. machten die Beobachtung, dass die elektrolytische Zersetzung von wässerigen Chlormagnesiumlösungen von Zwischenreaktionen begleitet war, die nicht durch die übliche Annahme erklärt werden konnten, dass Magnesium und Chlor gebildet werden, wodurch dann in zweiter Linie die Bildung von Magnesia und unterchloriger Säure bedingt ist. Zur Aufklärung des wirklichen Prozesses wurde zunächst der Vorgang an der Kathode studiert. Die sich abscheidende weiße Substanz ist nicht Magnesia (Hydrat), sondern eine Chloroxydverbindung des Magnesiums, in welcher sich das Chlor mit der gesamtoxydierenden Wirkung als Chlor ausgedrückt verhält wie 1:2. Die Verbindung, ein Magnesiumhypochlorid, wurde in frischem noch wasserhaltigem Zustande untersucht und unterscheidet sich vom normalen Magnesiumhypochlorid nicht nur durch ihre Unlöslichkeit, sondern auch durch ihre Stabilität.

Ähnliche Verbindungen wurden durch die elektrolytische Zersetzung

von Brom- und Jodmagnesiumlösung erhalten.

Weitere Untersuchungen dieser Chloroxydverbindungen sowie des Vorganges an der Anode während der Elektrolyse werden von den Autoren in Aussicht gestellt. (Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 960, p. 402.)

Das Löslichkeitsverhältnis von Strontiumnitrat in Alkohol hat J. R. Hill bestimmt und dabei gefunden, daß die Angabe, Strontiumnitrat sei in absolutem Alkohol unlöslich, nicht richtig ist. Zu seinen Versuchen stellte sich Hill aus dem käuflichen reinen Strontiumnitrat, welches 4 Mol. Krystallwasser enthält, das wasserfreie Salz dar und bestimmte zunächst in absolutem Alkohol, wobei gefunden wurde, daß 1 Teil Strontiumnitrat zu seiner Lösung 4189 Teile absoluten Alkohol (15° C.) erfordert, während bei Anwendung von verdünntem Alkohol nur 200 Teile des letzteren zur Lösung notwendig sind. (Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 961, p. 420.)

Auf Kaliumkobaltinitrit  $(Co_2(NO_2)_6+6KNO_3)$  macht Dr. J. W. Roosevelt aufmerksam und empfiehlt dessen Anwendung in solchen Fällen, in denen sonst andere Nitrite verabreicht zu werden pflegen, die durch mancherlei unangenehme Nebenwirkungen weniger empfehlenswert sind. Das Salz wird dargestellt durch Versetzung einer Kobaltsalzlösung mit Essigsäure und Kaliumnitrit, wobei es sich als gelber krystallinischer Niederschlag abscheidet. Es wird in Dosen von 0,03 g zwei bis dreistündlich verabreicht. Dosen von 0,3 g werden Hunden ohne irgend-

welche geführliche Folgen verabreicht. (Therap. Gaz., Oct., p. 685, durch Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 958, p. 347.)

Pyrodin ist der Name eines in England Verwendung findenden Fiebermittels, dessen wirksame Bestandteile das Acetylphenylhydracid (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, OII)<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O) bildet. Dr. Dreschfeld in Manchester teilt in "The Medical-Chronicle" (Nov., p. 89) einige Beobachtungen über die Anwendung des Pyrodins bei verschiedenen Fieberkranken mit; er empfiehlt es als kräftiges Antipyreticum, besonders verwendbar bei Lungenentzündungen, Scharlach und Typhus; es setzt die Temperatur rasch herunter und hält dann in seiner Wirkung mehrere Stunden hindurch an. Es bewirkt Schweiß, ohne Übelkeit oder Erbrechen zu verursachen. Jedoch treten bei öfteren in kurzen Zwischenpausen wiederholten Dosen toxische Erscheinungen auf, besonders Hämoglobinämie. Es soll daher innerhalb 18 bis 24 Stunden nicht öfter als einmal gegeben und sein Gebrauch nicht länger als einige Tage fortgesetzt werden. Das Pyrodin soll ein kräftigeres Antipyreticum sein als Antipyrin, Antifebrin und Phenacetin. Die Dosis für Kinder ist 0,18 bis 0,25, für Erwachsene 0,5 bis 0,75. (Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 962, p. 425.)

Phyllotaonin. In einer Arbeit, betitelt "Contribution to the Chemistry of Chlorophyll", beschreibt Dr. E. Schunck (Proc. Royal Society, X. liv., p. 449) unter dem Namen "Phyllotaonin" einen Körper, der durch die Einwirkung von kochender alkoholischer Natronlösung auf Chlorophyll, dargestellt durch Extraktion von Gras mit Äthylalkohol, erhalten worden war.

Durch freiwilliges Abdunsten seiner ätherischen Lösung wird das Phyllotaonin in regelmäßigen flachen Krystallen oder krystallinischen Krystallschuppen erhalten, die im reflektierten Licht stahlblau oder wie Pfaufedern schillernd erscheinen. Die Krystalle sind fast undurchsichtig, in sehr dünner Schicht jedoch durchscheinend mit brauner Farbe.

Phyllotaonin ist unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol und Äther, es scheidet sich jedoch nach dem Erkalten nicht in Krystallen ab. Es ist auch löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Anilinöl und Eisessig, dagegen unlöslich in Ligroïne. In konzentrierter Salzsäure löst es sich mit schöner bläulichgrüner Farbe.

Es unterscheidet sich von Phyllocyanin durch seine Lösung in Eisessig, die schön violett gefärbt ist und ein anderes Spektrum liefert als die ätherische Lösung, während die Lösungen von Phyllocyanin in Eisessig und Äther beide dunkelgrün gefärbt sind und dasselbe Spektrum liefern. (Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 962, p. 426.)

Über die physiologische Wirkung der Uraniumsalze berichtete Dr. R. H. Chittenden in einer Versammlung der Amer. Physiolog, Society. Als Resultat seiner Versuche stellt er fest, daß Uranium ein irritierendes Gift ist, welches Gastrointestinalstörungen hervorruft, die meistens einfache Enteritis zur Folge haben, oft aber akute katarrhalische Entzündungen hervorrufen. Seine Einwirkung auf die Ernährung äußert sich durch rasche Abmagerung, es verursacht auch akute parenchymatöse Nephritis. Toxische Dosen haben eine vollständige Harnverhaltung zur Folge, während dagegen kleine Dosen zunächst eine vermehrte Harnabsonderung bewirken. Bei Uraniumvergiftungen kann im Harne die Gegenwart von Zucker sowie beträchtlicher Mengen von Calciumoxalat nachgewiesen werden. (Therap. Gaz. Oct., p. 698, durch Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 958, p. 347.)

Das von verschiedenen Fabrikanten dargestellte wirksame Prinzip von Adonis vernalis hat mit wechselnden Erfolgen in der Therapie Anwendung gefunden; während jedoch einige seine Wirksamkeit unsicher und unbeständig nennen, haben es andere mit besserem Erfolge angewandt. Prof. Podwissotzky hat nun festgestellt (Nat. Drugg. Sept. 1.), dass alle von ihm untersuchten Handelssorten von Adonidin nur Gemenge waren von Adonidin mit anderen Bestandteilen der Pflanze.

Von letzteren werden genannt: Adonidoquercitrin, ein orangegelber Körper, Adonidodylcid, ferner ein braunes amorphes Glykosid und

Adonidinsäure.

Der chemisch reine wirksame Bestandteil von Adonis vernalis wird von Prof. Podwissotzky Picroadonidin genannt und stellt ein amorphes Glykosid dar, welches äußerst bitter schmeckt, in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich ist und dem die Eigenschaften eines Herzgiftes in hohem Grade zukommen. (Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 958, p. 346.)

Eine vorteilhafte Neuerung in der Behandlung von Gonorrhöe ist ein von Mr. C. J. Smith in "The Lancet", Sept. 1883, beschriebener Apparat, der es ermöglicht, die zur Heilung zur Verwendung kommenden Mittel in Salbenform in die Harnröhre einzuführen. Die Vorrichtung, die mit Alligham's Salbeneinführer einige Ähnlichkeit hat, besteht aus einer länglichen hölzernen Büchse, an deren einem Ende sich eine lange, breite Schraube befindet, vermittelst welcher der Inhalt der Büchse durch verschieden große, vorn geschlossene, an den Seiten mit Öffnungen versehene Stiele getrieben werden kann. Die Büchse wird mit Salbe gefüllt und der Stiel in die Harnröhre eingeführt; durch Drehung der Schraube wird dann die Salbe durch die Öffnungen in die Harnröhre getrieben. Beim Zurückziehen des Instruments wird dasselbe dann gedreht und so die ganze innere Oberfläche der Harnröhre gleichmäßig mit Salbe überzogen. Mr. Smith hat durch Befolgung dieser Methode gute Erfolge erzielt. (The Therap. Gaz., Oct. 1888, p. 706.)

Um Verfälschungen des Tolubalsams mit Storax oder Harzen nachzuweisen, empfiehlt R. A. Cripps folgendes einfache Verfahren: Eine gewisse Menge des Balsams wird mit Schwefelkohlenstoff 15 Minuten lang digeriert (durch Eintauchen in warmes Wasser); hierauf wird die Flüssigkeit abfiltriert und zur Trockne verdampft. Der erkaltete Rückstand wird dann in konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst, wobei ein reiner Tolubalsam eine schön rosenrote Lösung liefert, die längere Zeit hindurch die Färbung beibehält.

Ist der Balsam aber mit Storax oder Harz verfälscht, dann geht die rosenrote Farbe rasch in Braun über. Schon ein Gehalt von 1 Proz. dieser Verfälschungen kann mit dieser Probe erkannt werden, doch ist dabei die Braunfärbung nicht sehr intensiv, es wird deshalb empfohlen, zum Vergleich die Probe mit unverfälschtem Tolubalsam nebenher zu machen. Ein Gehalt von 4 Proz. oder mehr kann dagegen sehr leicht erkannt werden. (Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 961, p. 422.) J. Sch.

### C. Bücherschau.

Die Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit. Von Dr. C. Krauch, Chemiker der chemischen Fabrik E. Merck in Darmstadt mit einem Vorwort von Prof. J. König in Münster i. W. Darmstadt, Verlag von L. Brill. 1888.

Diese Sammlung von Prüfungsvorschriften auf die Reinheit der chemischen Reagentien verdankt ihr Entstehen einer auf der Hauptversammlung der "Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie" in Hannover stattgefundenen Besprechung über einheitliche Methoden für die Untersuchung käuflicher Reagentien. Durch seine langjährige Thätigkeit als kontrollierender Chemiker einer der größten chemischen Fabriken Deutschlands war der Verfasser in der Lage, beurteilen zu können, was die chemischen Fabriken bezüglich der Reinheit der Reagentien zu leisten im Stande sind. Das Werkehen wird deshalb sowohl den Fabriken als auch den chemisch-analytischen Laboratorien als Anhaltspunkt willkommen sein.

Besondere Erwähnung verdient, dass die Firma E. Merck von jetzt ab die Reinheit ihrer Reagentien gemäß den Anforderungen dieses

Schriftchens garantieren wird.

Dr. Carl John, Geseke.

Formulae Magistrales Berolinenses. Mit einem Anhange, enthaltend: 1. Die Handverkaufspreise, 2. Anleitung zur Kostenersparnis beim Verordnen von Arzeneien. Ausgabe für 1889. R. Gärtner's Verlags-

buchhandlung. Berlin.

Seite 1 bis 8 sind in alphabetischer Reihenfolge die Vorschriften für die in der Armenpraxis vorzugsweise gebräuchlichen zusammengesetzten Rezeptformeln aufgeführt und bei jeder einzelnen der Preis für ganze, halbe etc. Dosen beigefügt. Seite 9 bis 18 folgen dann die Preise für alle diejenigen Arzeneistoffe, welche auf Grund der von dem Vorstande des Vereins der Berliner Apotheker und der Armendirektion getroffenen Vereinbarung als Handverkaufsartikel angesehen werden, denen sich weiter eine Anzahl anderer in Krankheitsfällen verlangten — Brunnensalze, Seifen, Pinsel, Spritzen etc. — anschließt. Seite 18 bis 24 werden den Herren Ärzten bestimmte Anweisungen gegeben, in welcher Weise sie beim Verordnen von Arzeneien im Interesse der Kassen zu verfahren haben.

Jena. Dr. Bertram.

Die natürlichen Pflanzenfamilien nebst ihren Gattungen und wichtigeren Arten, insbesondere der Nutzpflanzen. Von den Herren Professoren A. Engler und K. Prantl. 22. und 23. Lieferung (II. Teil, 6. Abteilung, Bogen 4 bis 9). Leipzig, Verlag von W. Engelmann. 1888.

Die 22. Lieferung bringt zunächst auf Seite 49 bis 51 die Charakteristik der weiteren zu den Burmanniaceae zählenden, in den Tropen einheimischen Familien — Dictyostegia Miers., Apteria Nut., Burmannia L., Campylasiphon Benth., Corsia Becc. und Arachnites Philippi — unter Beigabe der betreffenden Figuren und Einzelbilder (von W. Engler). Darauf folgt die ihnen nahestehende Familie der Orchidaceae, der zweitgrößten des ganzen Pflanzenreichs, deren Artenzahl zwischen 6000 bis 10000 geschätzt wird, bearbeitet von E. Pfitzer-Heidelberg. Durch 605 Einzelbilder und 492 Figuren näher erläutert. Nach Aufzählung der hierauf bezüglichen wichtigsten Litteratur gibt Verfasser zunächst eine Beschreibung der Merkmale, besonders der Befruchtungs- und Vegetationsorgane - Aufbau, Blätter, Wurzeln, Blütenstand und Blüte in ihren mannigfaltigen Formen und herrlichen Zeichnungen, Frucht und Samen.

Hieran schließen sich Angaben bezüglich ihres anatomischen Aufbaues, ihrer geographischen Verbreitung, die in den Gebirgen der Tropenländer ihre höchste Entwickelung erreicht, in den kalten Zonen dagegen nur schwach vertreten ist, und ihrer verwandtschaftlichen Beziehungen.

Dann folgt die in sehr verschiedener Weise versuchte Einteilung der Familie (bei der hinsichtlich der Hauptteilung — Diandrae und Monandrae — Übereinstimmung vorhanden, in der weiteren Anordnung aber die Ansichten weit auseinander gehen) in der neuesten Form nach Lindley und Reichenbach. Zunächst wird eine Übersicht der obengenannten beiden Hauptgruppen, ihrer Unterabteilungen und Familien gegeben, von denen die Monandrae an Reichhaltigkeit weit überwiegen. Zu diesen zählen alle bei uns und in den Alpen einheimischen Arten: Aceras, Anacamptis, Nigritella, Gymnadenia, Ophrys, Orchis etc., nur Cypripedium zählt zu Diandrae. Die Orchidaceae nehmen auch die 23. Lieferung in Anspruch, diese schliefst mit der Gattung (203) Epidendron L., die, im tropischen Amerika einheimisch, allein gegen 400 Arten zählt. Die überall beigefügten zahlreichen Bilder erleichtern das Studium dieser interessanten, auch von Laien bevorzugten Familie wesentlich und geben dem Leser ein anschauliches Bild von dem großen Formenreichtum ihrer Blüten.

Jena. Dr. Bertram.

Von Köhler's Medizinal-Pflanzen in naturgetreuen Abbildungen mit kurz erklärendem Texte, herausgegeben von G. Papst-Gera, Untermhaus, sind seit der letzten Besprechung Lieferungen 35/36 ausgegeben.

Sie bringen den Text zu den Tafeln: Fraxinus Ornus L., Acacia Catechu Willd., Illicium anisat. Louv., Citrullus Colocynthis L., Guajacum officinale L. Zunächst wird eine eingehende Beschreibung der Stammpflanze gegeben, über Vaterland, Namen und Geschichte berichtet und dann die Droge selbst und alles, was bei derselben ins Gewicht fällt, besprochen. So wird bei der Manna über die Kultur des Baumes und die Saftgewinnung, über die an Ort und Stelle wie im Handel bezeichneten arzeneilich gebrauchten und nicht gebrauchten (auf Larix-, Tamarix-, Quercus- und Eucalyptus-Arten beobachteten Ausschwitzungen) Sorten Auskunft gegeben und am Schluß die einzelnen Bestandteile der Manna — Mannit, Melitose etc. —, deren Zusammensetzung und chemisches

Verhalten besprochen.

Bei Catechu wird das im Handel erscheinende Pegu Catechu (Catechu von Bombay) und das von Bengalen näher gekennzeichnet, der Hauptbestandteil desselben, das Catechin, und dessen Umsetzungsprodukte besprochen und über seine arzeneiliche Verwendung berichtet. In gleicher Weise werden die Artikel Sternanis und Koloquinten behandelt und bei dem ersten auf etwaige Fälschungen mit dem giftigen Samen des japanischen hingewiesen. An Tafeln sind den Lieferungen beigegeben: Punica Granatum L., Ononis spinosa L., Tamarindus Indica L., Capsicum annuum L., Callitris quadrivalvis Vent., Marubium vulgare L., Myristica fragrans Hont. und Pistacia lentiscus L. Den Figuren sind wie seither die betreffenden Einzelbilder beigegeben. Beide Lieferungen schließen sich den früheren gleichwertig an und werden sich des Beifalls der Abonnenten zu erfreuen haben.

Jena. Dr. Bertram.

Chemisch-technisches Repertorium. Übersichtlich geordnete Mitteilungen der neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur. Herausgegeben von Dr. Emil Jacobsen, 1887, zweites Halbjahr, zweite Hälfte, und 1888, erstes Halbjahr, erste Hälfte. Mit in den Text gedruckten Illustrationen. Berlin, 1888/89, R. Gärtner's Verlagsbuchhandlung.

## Kreosot aus Buchenholzteer Ph. G. II. Guajakol, absolut rein, spez. Gewicht 1,117

[10]

Marke . Hartmann & Hauers.



Marke: Hartmann & Hauers.

Zu beziehen durch die Medizinal-Drogisten Deutschlands.

### Wo herrscht Keuchhusten?



Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert

Dr. Schmidt-Achert, E Apotheker

in Edenkoben.

Günstige Offerte gediegener Fachwerke zu sehr ermässigten Preisen. (Ausführliche Kataloge gratis u. franko.) [\*] Schlechtendal-Hallies. Flora von Deutschland. 30 Origbde. M. col. Tfln. 1880-87. (Statt 266 M.) 180 M. Husemann-Hilger. Pflanzenstoffe. 2 Bde. 2. Aufl. Hlbfrzbd. (Statt 20 M. 30 16) Archiv f. Pharmacie. 1887. 1888. à 7,50 16. (Statt à 18 16) - Dasselbe. 1878-81. (St.72 Jb) 24 M. Gorup-Besanez. Lehrb. d. Chemie. 3 Bde. 1874-76, Hlbfrzbd. (Statt

Graham-Otto-Kolbe. Lehrb. d. org. Chemie. 2. Aufl. 3 Bde. 1878-84. Hlbfrzbd. (Statt 63 M6). Richter. Lehrb. d. anorgan. Chemie.

6. Aufl. 1889. Orighd. (Statt 9 16) 5.50 16.

Bischoff. Handb. d. botan. Terminologie. 3 Bde. M. 77 Tfln. Lnwbd. Im Buchh. vergriffen.

Nees v. Esenbeck. Plantae officinal. M. 432 col. Tfln. In 2 Fol.-Hlnwb. Der Text etw. stockfl., sonst schönes Expl. d. selt. Werkes. Luerssen. Medicin. - pharmaceut. Botanik. 2 Bde. 1879-82. Hlbfrzb.

(Statt 42 16) C. Winter, Antiquariat u. Buchhandl.,

Dresden-A.



### Korkenfabrik

## Friedr. Woldem. Anhalt.

Königl, Hoflieferant,

DRESDEN, am See 40, empfiehlt als Specialität exact

#### mit Maschinen geschnittene Medicinkorke

zu civilen Preisen, unter Zusicherung streng solider Bedienung.



Tinct. Valerian. & rad. Valerian. Hercyn, sowie homöopath. und alle Tincturen Ph. G. II.

Blankenburg a. Harz.

[2]

Dr. Weppen & Lüders.

#### [3] Einwickelpapiere,

eleg. Farben, 5 Ko. frei 16 5. Oberwesel a. Rh. Fr. Reusch. Rhein- und Moselweine, eigenes Wachstum.

### Verbandflanelle.

68 cm breit, pr. Meter von 65 Pfg. an.

Verbandgaze,

98/118 cm br., p.Stück (40m) v.M. 5 an.

### Cambric und Callico.

= Proben und Preisliste franko. = MICHAEL BAER. Wiesbaden.

## Einband-Decken

zum

# Archiv der Pharmacie

ganz in der bisherigen Ausführung, Kaliko-Decken mit vorgedrucktem Titel und Rückentitel in Goldschrift, können gegen Einsendung von 70 Pf. in Briefmarken franko bezogen werden

von dem [\*Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins,

BERLIN SW. 12. Zimmerstrasse 3/4.

# Prof. Sommerbrodt's Kreosotcapseln

Engros.

Statestary (Statestary) (Statestary) (Statestary)

gegen Lungentuberkulose empfohlen,

Export.

[5]

STEERS OF THE CONTRACT STEERS OF THE STEER OF THE

Capsulae gelatinosae elasticae et durae

ind

Perles gelatineuses

Berliner Capsules-Fabrik,

Berlin C., Spandauerstr. 76.

Älteste deutsche Capsules-Fabrik,

gegründet 1835.

Ausstellungen 1888: Melbourne — Barcelona — Brüssel.

### 

# Filtrirpapier

vorzügl. Qualität offerirt billigst und stehen Muster zu Diensten.

Georg Wenderoth, Cassel.

## ARCHIV DER PHARMACIE.

### Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XVI. Jahrgang, Bd. 227, Hft. 4. (3. Reihe, Bd. 27, Hft. 4.)

#### Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin. Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

### Inhalt:

| A. Originali   | nitteilungen.  | Seite                           |  |  |  |  |  |
|--|--|---------------------------------|--|--|--|--|--|
| F. A. Flückiger, Strychnos Ignatii  J. E. Gerock, Trennung des Strychnins vom Brucin  F. A. Flückiger, Ein zweckmäßiger Extraktionsapparat  Dr. P. C. Plugge, Fortgesetzte Untersuchungen über die Verbreitung des Andromedotoxins in der Familie der Ericaceae  Dr. E. Pieszczek, Zur Darstellung des salicylsauren Quecksilbers.  E. Jahns, Über Myrtenöl und Myrtol |  |                                 |  |  |  |  |  |
| B. Monatsbericht.  |  |                                 |  |  |  |  |  |
| Seite  | 1  | Seite                           |  |  |  |  |  |
| K. Hazura und A. Grüfsner, Zur Kenntnis des Olivenöls. 177 K. Hazura und A. Grüfsner, Über d. Oxidat. ungesättigter Fettsäuren   | R.Schneider, Einwirkung des Kupferchlorids auf Kalium- eisensulfid Prof. Rammelsberg, Ammo- niakalische Quecksilberver- bindungen A. Mente, Amide des Phos- phors und des Schwefels. H. Klinger, Einwirkung des Sonnenlichtes auf organische Verbindungen H. Klinger u. Kreutz, Ein- wirkung von Jodmethyl auf | 181<br>181<br>182<br>183<br>184 |  |  |  |  |  |
| C. Barfoed, Verhalten der Quecksilberoxydulsalze gegen Natriumhydroxyd   | L. de Koninck, Ather 1 L. van Itallie, Wertbestimmung von Extract. seminis Strychni  | 184                             |  |  |  |  |  |
| Ad. Claus u. Alb. Edinger,<br>Zur Kenntnis des Isochinolins 180  | L. van Itallie, Bestimm. d.<br>Alkaloidgeh. im Extr. Hyosc. 1  | 185                             |  |  |  |  |  |

| . Seite   | , Seite   |
|---|---|
| <ul> <li>M. J. Schröder, Auffindung des Antifebrins im Phenacetin 185</li> <li>C. Guldensteeden-Egeling, Bestimmung des Salpetersäuregehaltes im Trinkwasser 185</li> <li>J. S. Ward, Quantitative Be-</li> </ul> | W. Ch. Kalteyer, Die Wurzel von Dioscorea villosa 186 Dr. W. Johnstone, Piperidin im Pfeffer 186 Thos. F. Moody, Benzoë 186 Fr. G. Mumma, Bereitung von Calendulapräparaten 186 |
| stimmung von Citronensäure<br>u. Weinsäure aus Mischungen<br>von Salzen beider Säuren 185   | Uber Medizinalpflanzen 186<br>Wm. C. Müntzer, Extractum   |

#### C. Bücherschau.

| Seite                            | Seite                           |
|----------------------------------|---------------------------------|
| Die natürlichen Pflanzenfamilien | Die Geschichte der Erde. Von    |
| nebst ihren Gattungen und        | G. A. Rofsmäfsler 190           |
| wichtgeren Arten. Von Prof.      | Die alte und die neue Welt-     |
| A. Engler und K. Prantl. 187     | anschauung. Von Carus           |
| Die Gaea, Natur und Leben,       | Sterne 191                      |
| Centralorgan zur Verbreitung     | Physiologie oder die Lehre von  |
| naturwissenschaftl. und geo-     | d.Lebensvorgängen i. mensch-    |
| graph. Kenntnisse. Heraus-       | lichen u. tier. Körper. Populär |
| gegeben von Dr. H. Klein . 188   | dargestellt von Dr. Rahmer 192  |

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 36

Alle Beiträge für das "Archiv" sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstraße No. 3/4, einzusenden.

## Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des "Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

## von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

### Fabrik und Lager

sämtlicher Gefäße n. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

### Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäße. [8]

Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franko.

## ARCHIV DER PHARMACIE.

27. Band, 4. Heft.

### A. Originalmitteilungen.

# Mitteilungen aus dem Pharmaceutischen Institute der Universität Straßburg.

### I. Strychnos Ignatii.

Von F. A. Flückiger.

In Gemeinschaft mit meinen Freunden und Kollegen Arthur Meyer und Ed. Schär habe ich im Archiv der Pharmacie Bd. 219 (1881) und Bd. 225 (1887) 765 Beiträge zur Kenntnis der in der Überschrift genannten, so wenig zugänglichen Loganiaceae geliefert. In dem zweiten Aufsatze, S. 770, hatte ich schon erwähnt, daß ich nachträglich auch ein Stück des Stammes von Strychnos Ignatii erhalten habe. Dieses, sowie seither in meinen Besitz gelangte Stücke der Wurzel, geben mir Veranlassung zu den nachstehenden Zeilen.

Seit Garcia's da Orta Zeit war auch in der europäischen Pharmacie das Holz von Strychnos-Arten unter dem Namen Lignum colubrinum, Schlangenholz, wohl bekannt. Allerdings scheint sein Ruf bedeutender gewesen zu sein, als der wirkliche Gebrauch dieser Droge. Der wohl versehene Pariser Drogist Pomet bemerkt darüber: 1 ... il y a encore quantité d'autres sortes de bois, comme . . . . le bois de Couleuvre . . . . dont je ne parleray point, en ce que nous n'en faisons aucun commerce n'en ayant que rarement".

Die Ausgaben der Pharmacopoea Wirtenbergica zwischen 1741 und 1771 führen das Schlangenholz, Lignum colubrinum, und die Schlangenwurzel, Radix Mungos, auf.<sup>2</sup> Aber der gut unterrichtete Göttinger Mediziner und Botaniker J. A. Murray erklärte,<sup>3</sup> daß Radix Serpentum wohl nur in holländischen Apotheken zu haben sei und dort

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Histoire générale des Drogues 1694, III, p. 123.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Siehe meine "Dokumente zur Geschichte der Pharm."

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Apparatus medicaminum I (1793), p. 543.

20 Imperialen das Pfund koste. In der That hatten die Botaniker der holländischen Niederlassungen in Indien, Rheede¹ und Rumphius,² durch ihre Schriften den Ruf des Schlangenholzes erhöht. Linné's Schüler, J. A. Darelius,³ widmete ihm 1749 eine Dissertation und Linné selbst bildete im gleichen Jahre in seiner Materia medica nebst der Pflanze Ophiorhiza Mungos auch eine Schlange ab, gegen deren Bifs das sehr bittere Holz für wirksam galt.

Das Schlangenholz, meistens wohl das Holz von Wurzeln, wurde zum Teil, wie es scheint, Bäumen aus der Familie der Rubiaceen (Ophiorhiza Mungos L.) und Apocynaceen (Ophioxylon serpentum L., jetzt Rauwolfia serpentina Bentham) entnommen, 4 ganz besonders aber mehreren Strychnos-Arten, vorzüglich der Strychnos colubrina Sprengel (Str. ligustrina Blume, Str. muricata Kosteletzky), vielleicht auch der Str. moluccensis Benth. und Str. Horsfieldiana Miq. 5

Ein sonst nicht genanntes Schlangenholz führt Oudemans6 an, nämlich dasjenige der in Sumatra, Bangka und Pulu Pinang einheimischen Simarubee Eurycoma longifolia Jack. Dieses Holz verdankt seine Bitterkeit nicht einem Gehalte an Brucin oder Strychnin, welche auf die Familie der Loganiaceen beschränkt zu sein scheinen.

Unter so verschiedenen Schlangenhölzern und Schlangenwurzeln mögen wohl Verwechselungen vorgekommen sein, doch hielt z.B. die Pharmacopoea Wirtenbergica von 1750 sehr bestimmt auseinander die nur fingerdicke, spannenlange "Radix Mungos" von dem schweren, äußerst bitteren "Lignum colubrinum", dessen Giftigkeit die Ausgabe der gleichen Pharmakopöe von 1771 vermifste: "forsitan haec virulentia inest ligno recenti, quam vero perdidit nostris officinis illatum annosum exsiccatum".

Es würde wohl ebenso schwierig als überflüssig sein, der Geschichte dieser Schlangenhölzer oder Schlangenwurzeln in erschöpfender Weise nachzugehen.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Hortus malabaricus VI, p. 47; VII, p. 10, Tab. 5.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Herbarium amboinense & auctuarium V, p. 29, und Tab. 26; 65, Tab. 33.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Amoenitates academicae II, ed. 3 (Erlangae 1787), p. 100 bis 120.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Thom. Horsfield, Asiatic Journ. VII (1819), p. 147. — Über daraus abgeschiedenes "Ophioxylin" siehe Pharm. Journ. XVIII (1888), p. 744, oder "Pharm. Zeit.", 21. März 1888, p. 164.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Rosenthal, Synopsis plantarum diaphoricarum.

<sup>6</sup> Handleiding tot de Pharmakognosie. Amsterdam 1880, p. 135.

Garcia da Orta¹ kannte 3 Sorten Schlangenholz, "Pao da cobra", von Ceylon, und Clusius bildete in seiner Ausgabe von Garcia² eine Sorte jenes Holzes ab. Vielleicht darf man annehmen, daß Clusius schon die auffallende Eigenart des Strychnosholzes erkannt habe, denn er bemerkte (1581), daß es "venis quibusdam distinctis" ausgezeichnet sei; hierauf mag am Ende auch die Längsstreifung bezogen werden, welche in der Zeichnung angedeutet ist.

Diesen Streifen haben alle seitherigen Beobachter ihre Aufmerksamkeit geschenkt.

So schildert Darelius in der oben erwähnten Dissertation, p. 119, Lignum colubrinum, allerdings nicht sehr klar: "....laminis albis numerosis....e centro ad peripheriam ductis (Markstrahlen?), nec non aliis circularibus remotissimis albis, inter quas cellulae quadratae cavae, laminulis transversis passim intertextae; fistulae aliquot cylindricae, angustissimae, perpendiculares, minutissimae in singulis cellulis resident. At vero, cum plurimae cellulae vix unam alteramve fistulam ferant, vacuae saepius conspicuuntur, hinc Ligni substantia valde spongiosa est et porosa licet simul dura".

Sehr viel anschaulicher und zutreffender wurde Lignum colubrinum von Guibourt<sup>3</sup> beschrieben. An Stücken von 10 Zoll (27 cm) Durchmesser hob er hervor: "cassure longitudinale ondulée et parcourue de fibres blanches d'un éclat soyeux qui sont agréablement mêlées aux fibres ligneuses".

Zur Zeit von Mérat und de Lens (1829 bis 1834) wurde das Schlangenholz noch in Form von Bechern gebraucht, aus welchen darin gestandenes, bitter gewordenes Wasser getrunken wurde. Jene Verfasser gedenken<sup>4</sup> der "fibres soyeuses et blanches mêlées aux fibres ligneuses", welche sie, gewiß irrtümlich, der Rinde statt dem Holze zuschreiben.

Wiggers, welcher 1840 das Schlangenholz außer Gebrauch fand, schilderte es als aus "feinen, wellenförmig laufenden, abwechselnd

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Colloquios dos simples e drogas e cousas medicinaes da India. Varnhagen's Neudruck, Lisboa 1872, p. 155.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Antverpae 1593, p. 161.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Histoire abrégée des Drogues simples I (1820), p. 233. In der 7. Ausgabe, bearbeitet von G. Planchon, II (1876), p. 563, wird "Bois de Couleuvre" nur kurz erwähnt.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Dictionnaire universel de Matière médicale VI (1834), p. 553.

gelblichen und weißen, seidenartig glänzenden Fasern zusammengesetzt $^{\mu}$ .

Der erste Botaniker, welcher die Längsstreisen einer (nicht genauer bestimmten) Strychnosart näher ins Auge gefast hat, ist Fritz Müller in dem Aussatze? "Über das Holz einiger um Desterro, in der südbrasilianischen Provinz Sa. Catarina, wachsenden Kletterpflanzen". Auf dem Querschnitte des frischen Stammes jener klimmenden Strychnos fand Müller dunklere Flecke mehr oder weniger regelmäßig verteilt und jeweilen von einem weißen Bogen begrenzt. Diese nur im Querschnitte skizzirten Stellen bestehen aus "Strängen eines reichen, dünnwandigen, in seinem dunkleren Teile saftreichen Gewebes, die den Stamm in seiner ganzen Länge durchziehen. Außer langen, am Ende spitz zulausenden Zellen finden sich in diesem Gewebe schmale Markstrahlen".

Es war de Bary vorbehalten, zu zeigen, dass in den Längsstreifen des Strychnosholzes ein bemerkenswerter Fall eines ungewöhnlichen Dickenzuwachses vorliegt. Während diese nachträgliche Entwickelung bei den meisten Stämmen der Dicotylen und Gymnospermen der Hauptsache nach in der Art erfolgt, wie es de Bary3 so meisterhaft auseinandergesetzt hat, weichen die Strychnosarten in eigentümlicher Weise von der Regel ab. Diese letztere spricht sich namentlich auch darin aus, daß sich in dem sekundären Baste Siebröhren bilden.4 In dem Baste von Strychnos treten aber dergleichen nicht auf, dagegen sind jene seidenglänzenden Streifen, welche schon früheren Beobachtern aufgefallen waren, von de Bary als Stränge erkannt worden, die aus großen Siebröhren und zartem Parenchym bestehen. 5 An einer Art hat derselbe die Entstehung der Siebröhrenbündel verfolgt und diese Gruppen überhaupt im Holze der Strychnosarten, sowohl kletternder, rankender, als auch baumartiger, getroffen; unter den letzteren führt de Barv besonders auch den Stamm von Strychnos Nux vomica an. Wahrscheinlich kommen diese Siebröhrengruppen allen Arten des genannten Genus zu und ebenso, vermutlich. ein übereinstimmender Bau der Rinde.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Grundrifs der Pharmakognosie (erste Aufl.), Göttingen 1840, p. 183.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> "Botan, Zeit.". 2. März 1866, p. 68 und Taf. III, Fig. 10.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Anatomie der Vegetationsorgane der Gefässpflanzen, 1877, p. 469.

<sup>4</sup> ebenda p. 179, 536.

<sup>5</sup> ebenda p. 594.

In dem Holze sind zu unterscheiden<sup>1</sup> 1. breite Markstrahlen, 2. Stränge aus sehr starken Holzfasern, Tüpfelgefäßen und Parenchym und 3. die im Querschnitte rundlichen oder elliptischen eigenartigen Siebröhrenstränge, um welche es sich hier handelt. Diese sind entweder, auf dem Querschnitt betrachtet, zwischen Markstrahlen gelegen oder letztere werden durch die Stränge unterbrochen. Die Siebröhren bieten in der Längsansicht schräge, leiterartig geordnete Siebfelder dar und sind von zartem Prosenchym begleitet, so daß dieses in den Strängen vorwaltet.

Den von de Bary beschriebenen Bau finde ich wieder an Stammstücken des Holzes der Strychnos Ignatii Bergius, welche ich der Güte des Herrn W. Edward Crow, "Acting Sanitary Inspector and Lecturer on Chemistry" im Medical College in Hongkong, verdanke. Diese auf dem unregelmäßig elliptischen Querschnitte 50 bis 85 mm Durchmesser erreichenden Stämme zeigen einen dichteren, feinkörnigeren Bau als die allerdings zum Teil vielleicht drei Mal stärkeren von de Bary untersuchten Stämme. Bei den letzteren bemerkt man sehr viel weitere Abstände der Holzringe, auch zeichnet sich das Holz der Ignatia durch gleichmäßig graue Farbe aus. Trotzdem machen sich die noch helleren Querschnitte jener Siebröhrenstränge schon dem unbewaffneten Auge sehr gut bemerklich, da sie meist dicker sind als die Gefäße. Oft noch stärker sind die Stränge in den deutlich strahlig gebauten, 25 mm dicken Wurzeln des gleichen Baumes, welche ich gleichfalls Herrn Crow verdanke.

Es ist nicht so ganz leicht, die Siebröhren aus den Strängen heraus zu präparieren, da sie bei dem Längsschnitte leicht zerrissen werden; auf dem Querschnitte lassen sie sich nicht gut von den anderen Zellen des Stranges unterscheiden, der Längsschnitt ist am besten an dem trockenen Holze auszuführen, die am Cambium gelegenen Stränge sind annähernd halbkreisförmig, so daß der Bogen dem Centrum zugewendet ist; die Umrisse der ganz im Holze steckenden Stränge dagegen bilden im Querschnitt einen Kreis.

Ohne mit der Bedeutung jener Streifen oder Stränge bekannt zu sein, hat G. Planchon² dergleichen nachgewiesen im Holze der Strychnos

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Anatomie der Vegetationsorgane der Gefäßpflanzen, 1877, p. 595.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Journ. de Pharm. I (1880), 23, p. 297, und daraus in Just's Botan. Jahresber. 1880, p. 776, No. 125.

Castelnaeana Weddell und anderer klimmender Strychnos-Arten Südamerikas, <sup>1</sup> welche das Pfeilgift Curare liefern; ebenso in dem Holze Hoang Nan aus Cochinchina, <sup>2</sup> welches von Strychnos Gautheriana Pierre stammt. Endlich traf Planchon die gleichen "lacunes" auch in dem Holze des M'Boundou, von der westafrikanischen Strychnos Icaja Baillon, <sup>3</sup> welche das Pfeilgift von Gabon liefert, <sup>4</sup> das erst seit 1866 in Europa bekannt ist; <sup>5</sup> ihre Rinde enthält nach Heckel und Schlagdenhauffen <sup>6</sup> als alleiniges Alkaloid Strychnin.

Da nun jene mit Siebröhren ausgestatteten Stränge im Holze von Strychnos-Arten aus Asien, Afrika und Amerika nachgewiesen sind, so darf man wohl annehmen, daß darin überhaupt eine Eigentümlichkeit des Genus Strychnos gegeben ist; in Gelsemium z. B. fehlen solche Stränge.

Ein, wie es scheint, nicht minder beständiges Merkmal der Strychnos-Arten bietet auch ihre Rinde in dem mächtigen geschlossenen Steinzellenringe.

Die graue, kaum ein wenig braunrötlich angehauchte und mit Lenticellen besetzte Rinde der mir vorliegenden Stammstücke von Strychnos Ignatii erreicht kaum die Dicke eines Millimeters, zeigt aber auch schon den, wie es scheint, in der Rinde aller Strychnos-Arten vorhandenen Ring<sup>7</sup> von sklerotischen Zellen, welchen z.B. Möller sehr schön dargestellt hat.

Der gleiche Steinzellenring (zone pierreuse) ist von Planchon<sup>8</sup> in den Rinden der südamerikanischen Strychnos-Arten nachgewiesen worden, von denen oben die Rede war; ebenso in der Rinde von Strychnos Gautheriana (Hoang Nan) und in der westafrikanischen M'Boundou. Die Rinde der Str. Gautheriana finde ich durchaus über-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Planchon, I. c. I, p. 293, 380, 488; II, p. 5, 105; V (1882) p. 26. — Auch in Just's Botan. Jahresber. 1882, p. 628, No. 121.

Planchon, l. c. XXV (1877), p. 387; Botan Jahresber. 1877, p. 842 Baillon, Botanique médicale 1884, p. 1216 (aus Adansonia 1882).

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Journ. de Pharm. XIV (1871), p. 228.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> vielleicht seit 1847? vergl. Jahresber. d. Pharm. 1881 bis 1882, p. 143.

<sup>6</sup> Journ. de Pharm. III (1881), p. 583, und V (1882), p. 35.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Flückiger, Pharmakognosie, erste Auflage 1867, p. 427. — Möller, Anatomie der Baumrinden 1882, p. 163, Fig. 61.

<sup>8</sup> I. c. V (1882), p. 27, Fig. A, B, C.

einstimmend mit derjenigen von Strychnos Nux vomica, welche früher einmal als "falsche Angostura" berüchtigt war.¹

Das Aussehen dieses sklerotischen Ringes der Strychnos-Arten entspricht überall der Schilderung Möller's. Im einzelnen finden sich freilich Unterschiede, welche aber wohl nicht immer in der Eigenart der betreffenden Species ihren Grund haben, sondern vermutlich mehr den Altersstufen der Rinde entprechen. In der Wurzel der Strychnos Ignatii z. B. finde ich den Steinzellenring unmitelbar an die Korkschicht angrenzend, so wie es Möller 2 darstellt; in dieser sehr dünnen Rinde schiebt sich kein Phellogen zwischen jenen Ring und den fertigen Kork, während in der Stammrinde der Strychnos Ignatii und noch mehr in den oft 5 mm dicken Rinden der Strychnos Gautheriana und Strychnos Nux vomica der Steinzellenring nach außen von einem Parenchym bedeckt ist, dessen Zellen durchaus nicht an Kork erinnern und in diesen oder in Phellogen nur sehr allmählich übergehen.

In der Rinde des Gelsemium fehlt ein solcher sklerotischer Ring; ihr Bau erinnert überhaupt nicht im entferntesten an Strychnos.

Nicht weniger bezeichnend für die Rinden der Pflanzen aus dem letzteren Genus ist auch der schon von de Bary betonte einfache Bau der Bastschicht, in welcher weder Bastfasern noch Siebrühren vorkommen, ein Merkmal, welches ich ebenfalls für die Rinde der Wurzel und des Stammes der Strychnos Ignatii zutreffend finde.

Der stark bittere Geschmack des "Lignum colubrinum" war schon den frühesten Beobachtern aufgefallen und hatte wohl gerade die Aufmerksamkeit der Medicin auf jenes Holz gelenkt. Das von Clusius abgebildete Stück Lignum colubrinum mit hellgrauer Rinde, "venis quibusdam distincta", welches er 1581 in London von dem portugiesischen Arzte Hector Nunez erhielt, schmeckte, wie Clusius³ angibt, bitter. Kaum hatten die Entdecker des Strychnins (und Brucins) dieses Alkaloid zuerst in dem Samen der Strychnos Ignatii, dann in den Brechnüssen aufgefunden, so stellten sie es im Dezember 1818 auch aus dem damals in Paris vorhandenen Lignum colubrinum dar, 4 indem sie ein alkoholisches Extrakt des Holzes mit Bleiessig reinigten, das von Blei befreite Filtrat

<sup>1</sup> Flückiger, l. c.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> l. c. p. 163, Fig. 61.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Exoticorum libr. X, Antverpae 1605, p. 215.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Annales de Chim. et de Phys. X (1819), p. 145, 151.

mit Magnesia versetzten und den Niederschlag mit Alkohol auskochten. In der unerträglichen Bitterkeit des auf diese Art recht rein gewonnenen, immerhin noch brucinhaltigen Strychnins erkannten Pelletier und Caventou<sup>1</sup> den Träger des Geschmackes, den sie und andere an dem Schlangenholze wahrgenommen hatten. In der Wurzelrinde von Strychnos Tieute Leschenault trafen die genannten Chemiker nur eine Spur Brucin neben Strychnin.

Berdenis van Berlekom² zeigte 1866, daß dagegen das malabarische Lignum colubrinum vorherrschend Brucin und nur wenig Strychnin enthalte; Brucin ohne Strychnin wurde von Palm³ in einem südamerikanischen Pfeilgifte aus Cuenca gefunden, während anderseits 1,469 Proz. Strychnin neben geringen Spuren von Brucin in den Samen von Strychnos Tieute vorkommt. 4

Es ist demnach anzunehmen, daß die Verteilung dieser beiden Alkaloide, zwischen welchen früher ein genetischer Zusammenhang angenommen wurde, der aber heute außer Frage steht, eine sehr wechselnde ist. Unter diesen Umständen schien es mir geboten, den Gehalt der in meinen Besitz gelangten Stammstücke der Strychnos Ignatii ebenfalls ins Auge zu fassen; die Rinde enthält nach Crow<sup>5</sup>-beide Alkaloide.

Ich finde, daß die dünne Rinde nur schwer abzulösen ist; als ich  $13,34~\rm g$  derselben mit Wasser auskochte, das Filtrat mit  $2~\rm g$  Kalk zur Trockne eindampfte und das Pulver in dem Extraktionsapparate mit Chloroform erschöpfte, so blieben nach dessen Verdunstung  $0,0390~\rm g$  zurück. Das mit Wasser ausgezogene Rindenpulver kochte ich mehrmals mit Wasser aus, welchem einige Tropfen Schwefelsäure beigegeben waren, dampfte die Flüssigkeit auf ungefähr  $2~\rm ccm$  ein, neutralisierte sie mit Ammoniak und führte den reichlichen, weißen Niederschlag durch Schütteln in Chloroform über. Nachdem dieses verdunstet war, blieb ein bei  $100~\rm 0$  getrockneter Rückstand von  $0,0295~\rm Gewicht$ . Schließlich trocknete ich das so oft ausgekochte Rindenpulver mit Kalkmilch und erschöpfte es mit Chloroform im Extraktionsapparate.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Annales de Chim. et de Phys. 26 (1824), p. 44.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Jahresber. d. Pharm. 1866, p. 75, auch Jahresber. d. Chemie 1866, p. 710.

 $<sup>^3</sup>$  Jahresber, d. Pharm. 1862, p. 38, aus Wittstein's Vierteljahresschrift XI, p. 552.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Bernelot Moens, Journ. de Pharm. IV (1866), p. 156.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Pharm. Journ. XVII (1887), p. 971.

Der prächtig rote, gelb fluorescierende Chloroform-Auszug lieferte beim Verdunsten nur noch einen schmierigen Rückstand, der allerdings an angesäuertes Wasser noch Spuren von Strychnin abgab. Das mit Kalk gemengte Rindenpulver kochte ich zum Schlusse nochmals mit so viel verdannter Schwefelsäure, daß das Filtrat eben sauer reagierte. Der geringe Verdunstungsrückstand des letzteren gab durchaus nicht mehr die Strychninreaktion. Trotzdem schmeckte das Rindenpulver immer noch schwach bitter. Die Bitterkeit des Strychnins geht ja sehr viel weiter, als irgend eine seiner chemischen Reaktionen; ganz unwägbare Spuren des Alkaloides, die in dem Rindengewebe noch zurückbleiben, wirken also wohl immer noch auf die Zunge.

Die oben angegebenen kleinen Mengen der Alkaloide (0,0390 + 0,0295) wogen zusammen 0,0685 g, entsprechend 0,521 Proz. der in Arbeit genommenen Rinde. Aber die durch Wasser allein ausgezogenen 39 mg waren durchaus nicht rein, so daß also nur behauptet werden darf, der Alkaloidgehalt der Rinde betrage weniger als 1/2 Prozent.

Ich vereinigte die beiden Akaloidmengen und erwärmte sie gelinde mit Salpetersäure von 1,10 spez. Gewicht auf dem Wasserbade, wodurch die rote, vom Brucin herrührende Farbe hervorgerufen wurde. Die nunmehr mit Ammoniak übersättigte Flüssigkeit mit Kaliumdichromat versetzt, gab einen reichlichen Niederschlag, welcher, mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet, die für das Strychnin bezeichnende Violettfürbung sehr schön zeigte. Meiner Schätzung nach beträgt das Strychnin in der Stammrinde der Strychnos Ignatii mehr als das Brucin.

15 g fein geraspeltes Holz des Stammes der Strychnos Ignatii (6,83 Proz. hygroskopisches Wasser) kochte ich dreimal mit je 150 ccm Wasser aus, brachte die Flüssigkeiten mit 2 g Calciumhydroxyd zur Trockne und erschöpfte das Pulver mit Chloroform. Der Rückstand nach der Verdunstung des letzteren, 0,0425 g betragend, war braun und nur zum Theil in verdünnter Essigsäure (1,041 spez. Gewicht bei 150) löslich. Nach vorsichtigem Eintrocknen in gelindester Wärme, zuletzt über Schwefelsäure, betrug das Gewicht des Acetatgemenges 0,0395 g; hätte es aus Brucinacetat allein bestanden, so wäre diese Zahl = 0,035 g Brucin, d. h. 0,233 Proz. vom Gewichte des lufttrockenen Holzes. Doch ist der wirkliche Gehalt geringer, weil auch

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Flückiger, Pharm. Chemie (1888) II, p. 514; auch Archiv d. Pharm. 227 (1889), p. 19.

Strychnin beigemengt war, dessen Acetat weniger Alkaloid enthält als das Acetat des Brucins.

Das mit Wasser ausgekochte Holz (ursprünglich 15 g) kochte ich noch viermal mit je 100 ccm Wasser und 1 bis 5 ccm Essigsäure aus, dampfte die vereinigten Flüssigkeiten unter Zusatz von Kalk ein und zog das Pulver im Extraktionsapparate mit Chloroform so lange aus, bis die abfließenden Tropfen keinen Rückstand mehr lieferten, wozu allerdings zwei Tage erforderlich waren. Das auf diese Art vermittelst Chloroform erhaltene Alkaloidgemenge, 0,083 g betragend, wurde vermittelst Salpetersäure von Brucin befreit, gab aber doch immer noch kein reines Strychnin. Das Gewicht des letzteren, 0,063 g. würde 0,420 Proz. vom Gewichte der in Arbeit genommenen 15 g des Holzes ausmachen. Ich hätte also 0.233 + 0.420 = 0.653 Proz. Alkaloide aus dem Ignatiaholze erhalten, eine Zahl, welche aber aus den erwähnten Gründen nur insofern von Werth ist, als sie beweist, daß das Holz weniger als 0,653 Proz. Alkaloide enthält. Dass in den wässerigen Auszug verhältnismäßig mehr Brucin übergeht, entspricht der größeren Löslichkeit dieses Alkaloides (und seiner Salze) im Vergleich mit Strychnin.

Dafs durch die Zahl 0,653 der Prozentgehalt in der That überschritten ist, beweist ferner folgender Versuch. Nach der Behandlung des Holzpulvers mit Wasser und angesäuertem Wasser durchfeuchtete ich es mit Kalkwasser, gab auch das bisher zur Verwendung gekommene Filtrum dazu, zerrieb die staubige alkalische Masse und zog sie im Extraktionsapparate vollständig mit Chloroform aus, was auch wieder drei Tage dauerte. Das schön gelbrot gefärbte und fluorescierende Chloroform gab 0,051 g eines schmierigen, nur zum kleineren Teile in Essigsäure löslichen Rückstandes. Aber in dem sauren Filtrate war weder Brucin noch Strychnin aufzufinden. Siebenmaliges Auskochen mit Wasser, zuletzt unter Zusatz von Säure, hatte also genügt, um dem Holze die Alkaloide zu entziehen.

Bei einem anderen Versuche wurde das Pulver des Stammholzes in einer Papierhülse in das Extraktionsrohr eingeführt und mit ammoniakhaltigem Chloroform ausgezogen, wie ich es zuerst<sup>1</sup> in Vorschlag gebracht habe. Hierbei nahm das Papier eine sehr starke reine Blaufürbung an, welche durch verdünnte Essigsäure mehr grün, durch Ammoniak dunkler blau wurde.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Pharmakognosie 1883, p. 949.

Es konnten noch Zweifel übrig bleiben, ob die Lösungsmittel im Stande gewesen waren, das Holz vollkommen zu durchdringen. Ich liefs daher ein neues Stück des letzteren, durch gefälliges Entgegenkommen des Hauses H. Trommsdorff in Erfurt, auf das feinste pulvern. 25 g des Holzes wurden mit essigsäurehaltigem Wasser ausgekocht, das Filtrat mit Magnesia getrocknet und, wie oben Seite 154 angegeben, mit Chloroform behandelt, welches 0,299 g eines braunen, aber doch krystallinischen Verdampfungsrückstandes hinterliefs. verdünnte Essigsäure gab dieses so viel ab, dass das Gewicht der Acetate 0,2625 betrug, woraus sich 0,233 Brucin berechnen würden, also 0,932 Proz. des Holzes. Dieses Ergebnis zeigt also, wie sich ganz von selbst versteht, daß es unerläßlich ist, das Material bei derartigen Bestimmungen höchst fein zu pulvern. Dennoch ist es nicht leicht, die Alkaloide vollständig auszuziehen. Als ich das ausgekochte Holzpulver mit Kalkwasser eintrocknete und mit Chloroform auszog, erhielt ich zwar nur einen geringen, sehr unreinen Rückstand, welcher aber, mit Salpetersäure erwärmt, doch einen Gehalt an Brucin zu erkennen gab, während daraus kaum noch 1 mg Strychninpikrat erhalten werden konnte. Als hingegen die mit Chloroform behandelte Magnesia in Essigsäure gelöst wurde, zeigte sich in der schwach sauren Auflösung auf Zusatz von Kaliumquecksilberjodid 1 keine Trübung mehr, die Alkaloide waren also vollständig in das Chloroform übergegangen.

Nach dem obigen Befunde waren 0,932 Proz. Alkaloid in dem Ignatiaholze anzunehmen, eine Zahl, welche einerseits eine geringe Verminderung zu erfahren hätte, weil diese Quantität nicht rein aus dem Acetate des Brucins bestand, sondern auch Strychnin, aber allerdings in untergeordneter Menge, enthielt. Anderseits aber war immer noch nicht alles Brucin bis auf die letzten Spuren gewonnen worden. Es ist eigentlich, praktisch gesprochen, fast unausführbar, das Ignatiaholz so auszuziehen, daß es durchaus nicht mehr bitter schmeckt. Bei dieser Gelegenheit wurde übrigens wiederholt die Bemerkung gemacht, daß auch das Chloroform mit merkwürdiger Hartnäckigkeit, allerdings nur in geringer Menge, von dem Holzpulver festgehalten wird. Das betreffende Pulver kann sogar kurze Zeit bei 100° getrocknet werden, ohne den süßen Chloroformgeschmack zu verlieren.

Während also das Holz des Stammes der Strychnos Ignatii ziemlich

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> nach der Vorschrift in meiner Pharm. Chemie II, p. 480.

alkaloidreich genannt werden muß, finde ich das Wurzelholz schon von weit schwächerer Bitterkeit. Ich konnte in den Auszügen desselben wohl noch Strychnin, nicht aber unzweifelhaft Brucin nachweisen. Ganz frei von Bitterkeit und daher auch wohl von Alkaloid sind die Blätter der Strychnos Ignatii, welche ich gleichfalls Herrn Crow verdanke; leider ist bisher meine Bemühung um die Blüten dieser Pflanze erfolglos geblieben. Die Fruchtschalen der letzteren enthalten gar kein Alkaloid, wie Herr Sundblom auf meinen Wunsch ermittelte. 1

Das lufttrockene Holz des Stammes der Ignatia gab 7,493 bis 8,301 Proz. Asche, deren bräunliche Färbung mir auffiel. Diese ist durch einen nicht unerheblichen Gehalt an Mangan bedingt. Auch in der Schale der Frucht (deren Aschengehalt = 2,794 Proz.) sowohl, als in den Samen der Ignatia kehrt dieser Mangangehalt wieder. Ebenso konnte Mangan in den Samen und der Rinde von Strychnos Nux vomica nachgewiesen werden. In der Asche der Ingnatia-Samen, welche 3,990 Proz., bezogen auf das bei 1050 getrocknete Pulver, beträgt, traf Herr Gerock, Assistent des Pharmaceutischen Institutes, nicht weniger als 21,481 Proz. Kieselsäure.

In den Ignatia-Samen fand Herr Bernhard Sundblom aus Åland (Finland) 0,178 Proz. Strychnin und 0,278 Proz. Brucin, wobei er sich der vortrefflichen, von Herrn Gerock ausgearbeiteten Trennungsmethode bediente, welche hiernach mitgeteilt ist.

Die Abscheidung der Alkaloide aus den "Ignatiusbohnen" wurde in der Art ausgeführt, daß man 10 g der höchst fein gepulverten Samen mit Weingeist von 0,94 spez. Gewicht unter Zusatz von Weinsäure auf dem Wasserbade erwärmte und das stark konzentrierte Filtrat mit Alkohol verdünnte, um Schleim auszufällen. Nachher brachte Herr Sundblom die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit mit Magnesia zur Trockne und zog den Rückstand im Extraktionsapparate mit Chloroform aus. Nach dessen Abdunstung wurde das Alkaloidgemenge mit verdünnter Essigsäure aufgenommen und daraus die Pikrate gewonnen.

Zweitens. In gleicher Weise wurde auch das Pulver der Samen von Strychnos Nux vomica untersucht; eine Portion derselben von 10 g

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Daß auch die Fruchtschalen der Strychnos Nux vomica alkaloidfrei sind, habe ich ebenfalls, schon in meiner Pharmakognosie p. 958, angeführt.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> vergl. Jahresber. d. Chemie 1876, p. 1000.

wurde mit 100 g Wasser gekocht und 3 g Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,830) zugesetzt, um den Schleim durch Verzuckerung zu beseitigen, d. h. zu verflüssigen. Nach Abstumpfung der Säure vermittelst 4 g Baryumcarbonat wurde das Filtrat mit Magnesia und Chloroform so behandelt, wie oben erwähnt worden ist.

Drittens wurden 10 g Pulver der Nux vomica im Extraktionsapparate mit Chloroform erschöpft, welches mit Ammoniakgas gesättigt war. Das auf diese Weise erhaltene Alkaloidgemenge war von einer braunen, schmierigen Masse begleitet, von welcher die Basen durch Essigsäure getrennt wurden, um sie in Form von Pikraten zu bekommen.

Viertens wurden 5 g Pulver der Samen von Strychnos Nux vomica mit 40 ccm eines Gemenges von Alkohol mit dem dreifachen Gewichte Chloroform im Extraktionsapparate behandelt und die Alkaloide in Schwefelsäure von 1,09 spez. Gewicht übergeführt. Dieser Lösung wurden die Basen nach Uebersättigung mit Ammoniak vermittelst Chloroform entzogen; sie fielen aber immerhin noch so wenig rein aus, daß sie erst in Form von Pikrat gewogen werden durften.

Die Ergebnisse der vier Methoden sind folgende:

| Behandlung nach:    | I     | П.    | Ш.    | IV.   |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|
| Strychnin, Prozente | 0,593 | 0,445 | 0,534 | 0,593 |
| Brucin,,            | 0,537 | 0,316 | 0,727 | 0,594 |
| Beide Basen         | 1,130 | 0,761 | 1,261 | 1,187 |

Hiernach stellt sich die dritte Methode als die günstigste heraus. Sie kam im Gegensatze zu meiner ursprünglichen Vorschrift mit der Verbesserung 1 zur Ausführung, dass das Chloroform mit Ammoniakgas, nicht mit wässerigem Ammoniak gesättigt wurde.

Ich habe Herrn Sundblom auch veranlafst, die Ignatia-Samen auf das von Dunstan und Short<sup>2</sup> entdeckte Loganin zu prüfen. 100 g des Pulvers wurden mit Weingeist von 0,83 spez. Gewicht digeriert, der Alkohol aus dem Filtrate entfernt und dieses vermittelst Gerbsäure von den Alkaloiden befreit. Die Flüssigkeit wurde mit Bleihydroxyd eingetrocknet und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Nach Verdünnung mit Wasser liefs letzterer allmählich eine reine amorphe

<sup>1</sup> vergl. Pharm. Journ. XVIII (1887), p. 241.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> ebenda XIV (1884), p. 1025, und XV (1884), p. 4.

Substanz fallen, welche sich allerdings mit konzentrierter Schwefelsäure rot färbte, aber nach dem Kochen mit verdünnter Säure keinen Zucker zu erkennen gab. Das Loganin war also hier nicht erhalten worden, obgleich die Entdecker es in den Samen der Strychnos Nux vomica nachgewiesen haben.

In den obigen Zeilen, Seite 153, wird beiläufig auch der Rotfärbung des Brucins durch Salpetersäure gedacht, eine Erscheinung, welche schon die Aufmerksamkeit von Pelletier und Caventou¹ herausgefordert hatte. Bei Gelegenheit der Untersuchung des javanischen Pfeilgiftes (von Strychnos Tieute) bemerken sie: "la brucine prend avec l'acide nitrique une couleur d'autant plus rouge qu'elle-même est plus pure, ce qui tend à prouver que cette propriété lui est inhérente. On doit conserver ce caractère pour la brucine jusqu'à ce que des expériences positives prouvent qu'il ne lui est pas essentiel".

Die Einwirkung der Säure auf das Brucin ist bekanntlich später von Strecker und anderen untersucht worden, ohne daß man sagen könnte, daß die Reaktion jetzt genau erforscht sei.

Auch durch Chlorwasser wird das Brucin rot gefärbt und wesentlich verändert; ich habe diese Reaktion (Pharm. Chemie II, p. 516, 525) herbeigezogen, um Strychnin neben viel Brucin zu erkennen, muß aber jetzt zugeben, daß Salpetersäure auch qualitativ besser zum Ziele führt, und Herrn Gerock ist es gelungen, darauf ein sehr bequemes und scharfes Verfahren, auch zur quantitativen Trennung des Strychnins vom Brucin, zu gründen, welches meines Erachtens die bisher zu diesem Zwecke empfohlenen Methoden bei weitem übertrifft.

# II. Trennung des Strychnins vom Brucin.

Von J. E. Gerock, Assistenten des Pharm. Institutes.

Von der Erwägung ausgehend, daß das Brucin für oxydierende Agentien viel empfindlicher ist, als das Strychnin, und daß die Oxydationsprodukte des ersteren durchaus nicht mehr die Eigenschaften von

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Annales de Chim. et de Phys. 26 (1824). p. 53. — Daß auch das Morphin durch Salpetersäure rot gefärbt wird, wurde an der gleichen Stelle von den genannten Pariser Pharmaceuten hervorgehoben.

Alkaloiden besitzen, wurde zunächst die Einwirkung der Salpetersäure von verschiedener Konzentration auf beide Alkaloide untersucht.

Brucin wurde mit Salpetersäure von stufenweise abnehmender Stärke (spez. Gew. 1,284 bis 1,003 bei 200 C.) behandelt.

Bis zum spez. Gew. 1,063 entstand in der Kälte schon die charakteristische Rotfärbung, die beim Erwärmen intensiver wurde und schließlich in Gelb überging.

Von 1,060 abwärts färbte sich das Gemisch in der Kälte nicht mehr, jedoch noch beim Erwärmen, und die rote Lösung ging ebenso durch längeres Erwärmen in Gelb über.

Die gelben Lösungen des Brucins gaben keine Alkaloidreaktion, auch entstand nach genauem Neutralisieren durch Pikrinsäurelösung kein Niederschlag.

Genau in derselben Weise wurde Strychnin mit Salpetersäure behandelt.

Gewogene Mengen reinen, bei 105 °C. getrockneten Strychnins wurden mit der Säure auf dem Dampfbade erwärmt, die mehr oder minder gelben Lösungen mit verdünnter Natronlauge genau neutralisiert und mit Pikrinsäure versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser bis zum farblosen Ablaufen des Waschwassers ausgewaschen, bei 105 °C. getrocknet und das Gewicht des Niederschlages (als aus Strychninpikrat bestehend angesehen) auf Strychnin umgerechnet.

Folgende Tabelle veranschaulicht die Resultate:

|   | I      | п      | Ш      | IV     | v      | VI     | VII    |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Gewicht des<br>Strychnins                   | 0,2210 | 0,2376 | 0,1692 | 0,1600 | 0,1645 | 0,1755 | 0,1834 |
| Spez. Gew. der HNO <sub>3</sub> bei 20 ° C. | 1,284  | 1,256  | 1,202  | 1,164  | 1,131  | 1,104  | 1,088  |
| Gewicht des Nieder-<br>schlages             | 0,3985 | 0,3607 | 0,2575 | 0,2615 | 0,2710 | 0,2960 | 0,3085 |
| Daraus berechnete<br>Menge Strychnin        | 0,2344 | 0,2143 | 0,1537 | 0,1560 | 0,1622 | 0,1746 | 0,1830 |

Die Lösung I färbte sich beim Erwärmen intensiv gelb, es entwichen braune Dämpfe und beim Neutralisieren entstand ein schmutzig gelber Niederschlag. Dieser wird wohl aus Pikraten von Strychnin und Nitrostrychnin bestehen, denn die Salpetersäure in dieser Konzentration bildet Trinitrophenol aus Strychnin (s. u.).

Bei der Lösung II entstand ebenfalls ein Niederschlag, der aber gelblich-grün aussah, ebenso bei der Lösung III.

Die Lösung IV färbte sich viel weniger gelb als die drei ersten, bei welchen die tiefgelbe Farbe beinahe gleich stark erschien. Der beim Neutralisieren entstehende Niederschlag war nun weiß, so daß anzunehmen ist, daß er aus unverändertem Strychnin bestehen wird. Auch näherte sich jetzt die berechnete Menge des Alkaloids der in Arbeit genommenen merklich mehr als in den früheren Fällen.

Die folgenden Lösungen, V, VI und VII, wurden nur noch strohgelb, die Pikrate zeigten die rein gelbe Farbe des Strychninpikrates, während die früheren Niederschläge mehr oder weniger mißfarbig gewesen waren, und die Übereinstimmung zwischen den gewogenen und berechneten Mengen Alkaloid noch genauer wurde.

Demnach kann man also annehmen, daß Salpetersäure von einem spez. Gewicht von 1,05, trotz der gelben Farbe, welche sie mit Strychnin annimmt, nicht mehr chemisch auf das Alkaloid einwirkt, während Brucin nach kurzem Erwärmen eine gelbe Lösung gibt, die kein unverändertes Alkaloid mehr enthält.

Dass die Pikrate beider Alkaloide sich der Salpetersäure gegenüber gleich verhalten wie die freien Basen, wurde nebenher festgestellt, und nun wurde versucht, in Gemischen der beiden Alkaloide durch folgendes indirektes Verfahren das Gewicht beider zu bestimmen:

Die Alkaloide werden unter kurzem Erwärmen auf dem Dampfbade aus möglichst neutraler Lösung mit Pikrinsäure ausgefällt. (Besonders das Brucinpikrat, welches in der Kälte sich sehr langsam absetzt, wird dadurch flockiger und das Filtrieren ist nachher erleichtert.) Nach einiger Ruhe werden die Pikrate auf einem tarierten Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis letzteres farblos abläuft, bei 1050 C. getrocknet und gewogen. Man klopft nun den Niederschlag so gut als möglich vom Filter in ein Becherglas und gießt Salpetersäure von 1,056 spez. Gewicht, die auf dem Dampfbade erwärmt wurde, zu wiederholten Malen durch das Filter, um das anhängende Brucinpikrat zu zerstören. Diese Salpetersäure wird nun zur Hauptportion des Niederschlages gebracht und damit einige Zeit auf dem Dampfbade erwärmt. Alsdann wird genau neutralisiert, mit einer Spur Essigsäure versetzt (Strychninpikrat ist sowohl in Salpetersäure als in

Alkalien löslich, in Essigsäure hingegen bei solcher Verdünnung nicht merklich); nach dem vollständigen Erkalten wird das zurückbleibende pikrinsaure Strychnin auf das schon angewandte Filter gebracht, wie oben gesagt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Das Brucin berechnet sich aus der Differenz beider Gewichte.

Mittels dieser Methode wurden folgende Gemische von Strychnin und Brucin analysiert.

(Das Brucin war bei 1050 C. getrocknet worden, hatte also seine zwei Moleküle Krystallwasser abgegeben, und wurde als solches wieder berechnet.)

|           |           | I     | п      | ш      | IV    |
|-----------|-----------|-------|--------|--------|-------|
| Strychnin | Jgewogen  | 0,084 | 0,0905 | 0,1310 | 0,065 |
|           | berechnet | 0,081 | 0,0878 | 0,1340 | 0,063 |
| Brucin    | gewogen   | 0,031 | 0,1435 | 0,0845 | 0,046 |
|           | berechnet | 0,033 | 0,1510 | 0,0850 | 0,048 |

Die Bestimmungen I und II sind von mir, III durch Herrn Emil Hermann und IV durch Herrn Bernhard Sundblom ausgeführt worden.

Die Bildung von Trinitrophenol (Pikrinsäure) bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Strychnin wurde zuerst 1885 von Shenstone (Journ. of the chemical Society XLVII, p. 141) erwähnt. Derselbe hatte die Pikrinsäure zuerst bei längerem Erwärmen von Bromstrychnin mit konzentrierter Salpetersäure erhalten, nachher erst aus Strychnin selbst. Diese Beobachtungen, welche sich nach den mitgeteilten experimentellen Belegen als sicher erweisen, wurden von Loebisch und Schoop in den Monatsheften für Chemie Band VI (1885), p. 844, resp. Sitzungsber. der Akad. d. Wissensch. zu Wien, Math.-naturw. Kl., XCII (1885), p. 1001 fg., in Abrede gestellt.

Dieselben geben an, weder aus Strychnin noch aus Bromstrychnin bei Einwirkung von Salpetersäure Pikrinsäure erhalten zu haben.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vierzig Jahre früher hat wohl schon Gerhardt (Comptes rendus 1845, p. 136 — nach Gmelin, Organ. Chemie IV, 1866, p. 1877) Pikrinsäure aus Strychnin erhalten, doch ohne sie näher zu untersuchen, was ja erst durch Gerhardt's Mitarbeiter Laurent geschah.

F. A. F.

Dennoch läßt sich die Pikrinsäure in der gelben Lösung nachweisen, indem man Strychnin mit Salpetersäure von 1,2 bis 1,3 spez. Gewicht auch nur während einiger Minuten erwärmt. Die Lösung wird mit Ätznatron alkalisch gemacht und mit Chloroform geschüttelt, um das unveränderte Strychnin sowie die nitrierten Basen zu entfernen, und dann, nach dem Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure, mit Ather ausgeschüttelt. Der Äther färbt sich gelb und hinterläßt beim Verdampfen einen Rückstand, in welchem das Vorhandensein von Pikrinsäure in bekannter Weise unzweifelhaft nachzuweisen ist. Auf diese Art läßt sich natürlich keine reine Pikrinsäure erhalten, aber die Reaktionen der letzteren treten sofort unzweideutig ein.

Die wässerige Lösung dieses Rückstandes nämlich färbt Seide intensiv gelb, erzeugt gelbe Fällungen in Lösungen von Alkaloidsalzen, gibt beim Erwärmen in alkalischer Lösung mit Cyankalium die blutrote Pikraminsäurereaktion und liefert nach Zusatz von Pottaschelösung nadelförmige Krystalle, die, auf dem Platinblech erhitzt, verpuffen.

# III. Ein zweckmäßiger Extraktionsapparat.

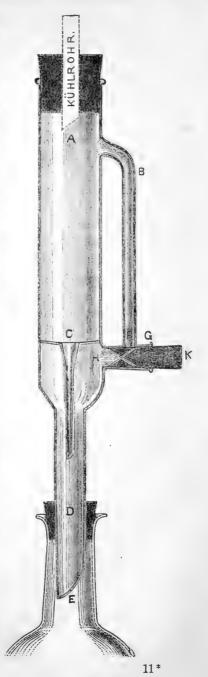
Von F. A. Flückiger.

Ein Blick in die Laboratorien, in die betreffende Litteratur oder in die Bilderbücher der Apparatenhändler zeigt eine gute Auswahl von Apparaten, welche geeignet sind, kleinere Mengen pulverförmiger Substanzen mit Äther, leicht flüchtigem Petroleum, Chloroform oder ähnlichen, niedrig siedenden Flüssigkeiten zu erschöpfen. Es heißt wohl eigentlich Eulen nach Athen tragen, wenn man ein neues derartiges Instrument empfiehlt. Und doch möchte ich mir dieses Wagnis gestatten, allerdings nicht ganz ohne die Befürchtung, daß mir am Ende noch gezeigt werde, mein Gedanke sei nicht neu.

Einer der wirksamsten Extraktionsapparate ist meiner Meinung nach ein solcher, welcher gestattet, z. B. Ätherdämpfe durch das Pulver durchzutreiben, die Dämpfe über dem letzteren zu verdichten und nunmehr durch rasche Abkühlung des Kolbens, in welchem der Äther erhitzt wurde, diesen letzteren wieder mit großer Kraft durch das Pulver hindurch zu zwingen. Wird die Extraktionsflüssigkeit aufs neue

zum Sieden erhitzt und das erwähnte Verfahren öfter wiederholt, so gelangt man rascher zum Ziele, als in mancher anderen Weise.

Nichts einfacher, als einen diesen Forderungen entsprechenden Apparat Man darf nur dem anzufertigen. Extraktionsrohre A eine kleine Seitenröhre BF mit Glashahn anblasen. Diesen schließt man, um den Äther zurückzupressen, und öffnet ersteren, wenn die Dämpfe wieder ins Spiel kommen sollen. Nun ist aber ein Glashahn ein sehr unangenehmes Stück eines solchen Extraktionsapparates. Entweder schliefst er nicht, oder er schliefst so gut, daß man ihn nicht mehr drehen kann, er zerbricht oder er geht verloren. Jedenfalls ist es wünschenswert, ohne Glashahn auszukommen. Ich ersetze ihn ganz einfach durch einen Korkstöpsel und lasse mir den Apparat so anfertigen, wie die nebenstehende Figur zeigt. Diese bedarf kaum einer Erklärung. Die obere Hälfte des Rohres ist bei C mit einem Boden versehen, welcher in den Trichter D ausläuft; man kann also das Rohr bei C leicht mit Filtrierpapier, Baumwolle oder Glasperlen genügend schließen. Beim Sieden der Extraktionsflüssigkeit dringen Dämpfe aus E durch D und C in 'das Pulver; ebenso, wenn G mit einem Korkstöpsel nur so weit geschlossen ist, daß das Seitenrohr FB offen bleibt. Will man die mit Hilfe



eines auf A sitzenden Kühlers verdichtete Flüssigkeit zurücktreiben, so steckt man den Korkstöpsel durch G tiefer, beinahe bis H hinein, so daß jetzt das Seitenrohr bei F abgeschlossen ist. Schneidet man den Korkstöpsel K an dem inneren Ende schief, so erreicht man den erwähnten Schluß einfach durch richtige Drehung des Stöpsels; er leistet also vollständig den Dienst eines Glashahnes. Es versteht sich, daß das Stück H des Rohres GH nicht weiter sein darf, als das Stück FG.

Bedenkt man die Wirkung, welche Äther und noch mehr Chloroform auf den Kork ausüben, 1 so ist begreiflich, daß ein Korkstöpsel die eben gerühmten Dienste auch nicht allzulange zu leisten vermag, ein Übelstand, der aber außer Betracht fallen kann. Ebenso darf wohl für gewöhnlich die sehr geringe Menge "Cerin" vernachlässigt werden, welche der Kork an die Extraktionsflüssigkeit abgibt. Es liegt nahe, den Stöpsel vor dem Gebrauche, z. B. mit Chloroform, auszukochen, aber er verliert dadurch die Elasticität.

Meinen Apparat habe ich in mehreren Größen ausführen lassen, da man ja so sehr häufig in die Lage kommt, organische Substanzen verschiedenster Art und Menge mit den angedeuteten Flüssigkeiten wo möglich erschöpfend zu behandeln. Die im vorstehenden Aufsatze I genannten Drogen gaben mir Veranlassung zur Herstellung dieser, wie ich meine, empfehlenswerten Einrichtung.

# Fortgesetzte Untersuchungen über die Verbreitung des Andromedotoxins in der Familie der Ericaceae.

Von Dr. P. C. Plugge, Professor in Groningen.

Seit meinen letzten Angaben über eigene Untersuchungen<sup>2</sup> und meiner Mitteilung über die von Dr. de Zaayer in meinem Laboratorium verrichtete Arbeit<sup>3</sup> habe ich hin und wieder Gelegenheit gefunden,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vergl. Kügler, Archiv d. Pharm. 222 (1884), p. 226.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Vorkommen von Andromedotoxin in verschiedenen Ericaceae. Archiv d. Pharm. 1885, p. 905.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> P. C. Plugge, H. G. de Zaayer's Untersuchungen über Andromedotoxin, den giftigen Bestandteil der Ericaceae. Pflüger's Archiv für Physiol. Bd. XL, 1887, p. 480.

meine Untersuchungen über die Verbreitung des Andromedotoxins in der Familie der Ericaceae fortzusetzen.

Nachdem ich diesen äußerst giftigen Stoff in verschiedenen Zierpflanzen nachgewiesen hatte, kam es mir interessant vor, jetzt zu untersuchen, ob er auch in den Ericaceen vorkommt, welche in größerem oder geringerem Maße als heilkräftige Pflanzen gelten.

Das Untersuchungsmaterial wurde mir größtenteils verschafft von den Herren Parke, Davis & Co., Detroit, Michigan, N.-A., denen ich bei dieser Gelegenheit nochmals meinen Dank abstatte für ihr freundliches Wohlwollen.

Was die Weise der Abscheidung betrifft, die ich schon früher ausführlich beschrieben habe, genüge es hier, zu erwähnen, daß die zerschnittenen Pflanzenteile mit Wasser ausgezogen wurden, das Infusum mit neutralem und basischem Bleiacetat gereinigt und das von Blei durch  $\rm H_2S$  befreite Filtrat, nach Konzentration durch Eindunstung im Vakuum, wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt wurde. Um in dem Verdunstungsrest dieser Lösung in Chloroform etwa anwesendes Andromedotoxin zu entdecken, wurden sowohl die physiologischen als die meist charakteristischen chemischen Reaktionen benutzt.

## 1. Arctostaphyllos officinalis Wimm. (Arbutus Uva ursi L.).

Diese Ericacee, welche wohl als die wichtigste oder wenigstens als die am häufigsten gebrauchte unter den heilkräftigen Pflanzen dieser Familie gilt und welche auch in unserer Pharmacopoea erwähnt wird, verdankt ihre Wirkung, nach dem jetzigen Standpunkte unserer Kenntnis, einem Glukosid: Arbutin, und vielleicht teilweise auch dem Urson, dem Ericolin und der Gerbsäure. Zumal nachdem durch die Untersuchungen von von Mering u. a. nachgewiesen ist, daß das Arbutin sich im Organismus spaltet in Hydrochinon (und Methylhydrochinon) und im Urin sich als Hydrochinon- (und Methylhydrochinon-) Schwefelsäure abscheidet, legt man — in Rücksicht auf die bekannte antiseptische und antipyretische Wirkung der Dioxybenzole — wieder größeren Wert auf die Folia Uvae Ursi.

Wiewohl hier also wohlbekannte chemische Bestandteile anwesend sind, denen die heilkräftige Wirkung zugeschrieben werden kann, wollte ich dennoch untersuchen, ob die genannten Blätter, neben den erwähnten principia activa, auch noch Andromedotoxin enthalten. Dazu wurden 200 g Extractum Uvae Ursi, nach hinreichender Verdünnung mit Wasser,

ebenso wie ein Pflanzenauszug, auf die vorerwähnte Weise behandelt. Es schied sich eine ziemlich große Quantität Arbutin, in Krystallen, ab, doch es ergab sich, dass die Reste des Chloroforms bei näherer Untersuchung keine Spur Andromedotoxin enthielten.

## 2. Chimaphila umbellata Nutt. (Pirola umbellata L.).

Dieses zierliche Pflänzchen liefert die Folias, Herba Chimaphilae s. Pirolae Umbellatae der U. St. Pharm, und der Cod. medic. Die Blätter und namentlich auch das Extractum chimaphilae U. St. Pharm. werden in Nordamerika noch häufig als Heilmittel angewandt, innerlich gegen Skrophulosis, Rheumatismus, Nierenaffektionen, Digestionsstörungen u. s. w., äußerlich bei atonischen Geschwüren.

Man schreibt ihm also adstringierende, tonische und diuretische Wirkung zu und mehrere Ärzte legen demselben sogar größeren Wert bei als der Uva Ursi. Dass ein reichlicher Genuss sogar schädliche Folgen haben könnte, erhellt aus einem Citat bei de Zaaver, 1 dass nämlich das Kraut bei Tieren Nierenentzündung und Hämaturie verursachen kann.

Über die Bestandteile dieses Krauts sind verschiedene Untersuchungen veröffentlicht. Nach Samuel Fairbank enthalten die Blätter: Gummi, Stärke, Zucker, Extractivstoff, Pectinsäure, Gerbsäure, Harz, Fett, Chlorophyll, gelben Farbstoff, Lignin, unorganische Bestandteile und einen besonderen Stoff, den man in goldgelben, sublimierbaren Krystallen erhält und dem man den Namen Chimaphilin gibt.

Nach Zwenger und Himmelman enthalten sie auch Arbutin und nach einer neulich veröffentlichten Untersuchung von E. S. Beshore (American Journ. of Pharm. III 1887) einen dem Urson (CooH3002) in vieler Hinsicht ähnlichen, doch damit nicht identischen Stoff der Formel C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O.

Wiewohl auch hier die heilkräftige Wirkung wahrscheinlich dem Arbutin und der Gerbsäure zugeschrieben werden muß, kam es mir doch wichtig vor, auch diese Pflanze auf etwa anwesendes Andromedotoxin zu untersuchen.

> 100 g getrocknetes Kraut, auf die oben beschriebene Weise behandelt, lieferten kein Andromedotoxin;

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dr. H. G. de Zaaver, Onderzoekingen over Andromedotoxine. Groningen. Roelfsema 1886, p. 17.

100 g Extractum Chimaphilae Umbellata fluidum, ebenso behandelt, lieferten kein Andromedotoxin;

400 g Tinctura lieferten kein Andromedotoxin.

3. Kalmia latifolia L. (Laurel, Mountain Laurel, Broadleaved Laurel oder auch wohl Calicobush genannt)

ist eine immergrüne Pflanze, die sehr allgemein, namentlich auf Bergabhängen, in allen Teilen der Vereinigten Staaten Nordamerikas vorkommt. Aus den Blättern, denen man eine narkotische Wirkung zuschreibt, wird ein Extractum fluidum bereitet, das in Dosen von 10 bis 30 Minims vorgeschrieben wird.

Nach Dr. Barton wird der Auszug der Blätter zuweilen von den Indianern angewandt, um Selbstmord zu pflegen. Weiter hat man behauptet, dass diese Pflanze, die übrigens sowohl für Tiere als für Menschen ein Gift ist, ohne nachteilige Folgen von Rebhühnern und Fasanen genossen wird, und Dr. Schoemaker veröffentlichte selbst. Fälle von Vergiftung durch das Essen eines Fasans, der sich im Winter mit der Pflanze genährt hatte und in dessen Kropf man noch Kalmiablätter fand. Die Vergiftungserscheinungen waren: Übelkeit, Kopfschmerz, Dyspnoe, zeitliche Blindheit, blasse Hautfarbe. kalte Extremitäten und langsamer, schwacher Puls.

Ein derartiger Intoxikationsfall ist im Edinburgh. medic. Journ. (Mai 1856, p. 1014) mitgeteilt, wobei ebenfalls Gesichtsverlust, kalte Extremitäten, Übelkeit und heftiges Brechen, aber überdies ein Gefühl von Ameisenlaufen und von allgemeiner Schwächung wahrgenommen wurde.

Wiewohl noch viele andere Fälle von Vergiftung durch Kalmia verzeichnet sind und wiewohl diese Pflanze schon mehrmals einer chemischen Untersuchung unterworfen ist, kannte man den giftigen Bestandteil noch immer nicht.

Mr. Charles Bullock von Philadelphia (American Journ. of Pharm. XX, p. 264), der die Pflanze analysierte, gibt als ihre Bestandteile an: Gummi, Gerbsäure, Harz, Chlorophyll, Fett, Wachs, einen dem Mannit ähnlichen Stoff, eine Säure, Extraktivstoff, Eiweiß, Farbstoff, Lignin und Asche. Mr. Geo W. Kennedy hat darin später noch (ibid. XLV, p. 115) das Alkaloid (sic) Arbutin gefunden. Diese und andere Resultate lehren uns also nichts über die Ursache der Giftigkeit. Um zu untersuchen, ob sie auch hier, ebenso wie bei allen 168

anderen bis jetzt untersuchten giftigen Ericaceen, durch Andromedotoxin verursacht wird, stellte ich folgende Untersuchung an:

- a) 100 ccm Extractum fluidum wurden, zur Entfernung des Alkohols, zu einem Vol. von 50 ccm verdunstet und danach, auf die bekannte Weise, mit Bleiacetat und H<sub>2</sub>S gereinigt, das Filtrat nochmals verdunstet und endlich mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Reste der Chloroformlösung lieferten mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sehr deutliche Reaktionen von Andromedotoxin. Bei der Verdunstung mit verdünnten Säuren trat der charakteristische Geruch des Ericinols ein, woraus also erhellt, daß diese Pflanze auch Ericolin enthält. Durch physiologische Versuche auf Frösche wurde die Anwesenheit des Andromedotoxins in den Verdunstungs-Rückständen genauer bestätigt.
- b) 100 g Pflanzen mit Wasser ausgezogen und das Infusum auf die nämliche Weise untersucht, lieferten ebenfalls eine ziemlich große Quantität des giftigen Stoffes, so daß folglich als erwiesen angenommen werden kann, daß das noch unbekannte Gift der Kalmia latifolia (ohne Zweifel auch wohl das der Kalmia angustifolia) sonst nichts als Andromedotoxin ist.

Um nun auch noch den Grad der Giftigkeit der Pflanze, oder mehr bestimmt des "fluid extract of leaves", kennen zu lernen, wurden noch die folgenden Versuche angestellt:

- c) 10 ccm Fluidextrakt wurden nach Reinigung mit Bleiacetat und H<sub>2</sub>S wieder zu einem Volumen von 10 ccm verdunstet und diese Flüssigkeit den Tieren, mit welchen experimentiert wurde, subcutan eingespritzt.
  - a) 0,16 ccm dieser Flüssigkeit töteten einen Frosch; das Tier starb nach 3 Stunden. Bei der Injektion geringerer Quantitäten traten wohl die charakteristischen Vergiftungserscheinungen ein, doch das Tier erholte sich wieder. Bei größerer Dosis als 0,16 ccm folgte der Tod verhältnismäßig schneller.
  - \$\beta\$) Ein junges Kaninchen (K\u00fcrpergewicht 340 g) zeigte Vergiftungserscheinungen nach subcutaner Injektion von 0,32 ccm gereinigtem Extrakt. Einige Tage sp\u00e4ter wurde auf dasselbe Kaninchen der Versuch wiederholt mit 0,64 ccm und endlich, wieder nach einigen Tagen, mit 1 ccm der Fl\u00fcssigkeit. In dem letzten Falle waren die Vergiftungs-

symptome sehr heftig, doch das Tier erholte sich schliefslich vollkommen.

Indem nun allgemeine Erfahrung, und auch namentlich was das Andromedotoxin betrifft, gelehrt hat, daß die Tiere, mit welchen experimentiert wurde, bald mehr oder weniger an ein bestimmtes Gift sich gewöhnen und also, nachdem sie einige Male gebraucht sind, für den nämlichen Versuch untauglich erachtet werden müssen, wurde die Untersuchung jetzt mit einem anderen Tiere wiederholt.

γ) Ein junges Kaninchen (Körpergewicht 1070 g) zeigt nach subcutaner Injektion von 1 ccm gereinigtem Fluidextrakt sehr heftige Vergiftungserscheinungen und stirbt unter Symptomen von Dyspnoe und Konvulsionen nach 67 Minuten.

Diese Untersuchung lehrt deshalb bezüglich der Wirkung des Extractum Kalmiae latifolia fluidum folgendes:

0,16 ccm Fluidextrakt ist eine letale Dosis für Frösche.

1,0 ccm Fluidextrakt ist eine letale Dosis für 1 kg Kaninchen.

Aus diesen Ziffern, im Verband mit denen, welche Dr. de Zaayer als Dosis letalis des vollkommen reinen Andromedotoxins bei Fröschen und Kaninchen gefunden hat, kann man annäherungsweise auf den Andromedotoxingehalt des Fluidextraktes schließen. Nach dieser Berechnung würde 1 Liter Extrakt etwa 0,5 g (0,05 Proz.) enthalten müssen.

## 4. Oxydendron Arboreum (Andromeda Arborea L.).

Auch diese Pflanze, ein Baum, wächst in Nordamerika, und zwar von Pennsylvanien bis in Florida, und ist dort unter dem Namen "Sorrel tree" bekannt.

Die Rinde, die Blätter und auch das Holz enthalten eine große Quantität freier Säure und werden, wie das Extractum fluidum, in der Arzeneikunde gebraucht. Das Extrakt wird eingegeben in Dosen von 1/2 bis 2 Fluid Drachmen (2 bis 8 ccm) als Tonicum, Refrigerans und Diureticum u. a. bei Fieber und Wassersucht. Der Gebrauch bezw. großer Dosen als Heilmittel, und auch das Faktum, daß die sauren Blätter - wie Wood erwähnt - von den Jägern gebraucht werden, um den Durst zu löschen, zeigen, dass diese Pflanze keine oder nur sehr geringe giftige Eigenschaften besitzt, und machte es also auch nicht wahrscheinlich, dass wir darin Andromedotoxin finden würden.

Durch eine Untersuchung der Tinctura Oxydendri arborei haben wir uns von dieser Abwesenheit überzeugt. Einmal wurden 100 ccm, ein anderes Mal selbst 400 ccm von der Tinktur untersucht, ohne daß irgend eine Spur des Andromedotoxins gefunden wurde.

## 5. Rhododendron maximum L. (Great Laurel).

In einer früheren Mitteilung (l. c. 1885) habe ich diese Pflanze schon als Andromedotoxin enthaltend erwähnt, der Name ist damals aber irrtümlich für den von Rhododendron ponticum, welches wirklich untersucht war, gegeben. Eine Untersuchung des Rhododendron maximum habe ich aber jetzt vornehmen können, und das Resultat dieser Untersuchung lautet dahin, daß diese Pflanze wirklich Andromedotoxin enthält, so daß denn auch an meinen früheren Angaben darüber nichts verändert zu werden braucht.

Das Rhododendron maximum L. ist eine nordamerikanische Pflanze, welche dort auch als giftig bekannt ist. Prof. Barton sagt davon in seiner Materia medica: "This is certainly a poison". In der von Zeit zu Zeit von Parke, Davis & Co. herausgegebenen "Information on Newer materia medica" wird ein Fluid extract of leaves erwähnt und in Dosen von 5 bis 10 Minims "recommended in obstinate coughs". Bigelow (American medical Botany, Boston, 1820, III, p. 101) bringt dieses Heilmittel unter die Adstringentia unter und sagte, daß er der Behauptung der Giftigkeit wenig Glauben beimesse, und zwar auf Grund einer Untersuchung, welche er mit den folgenden Worten beschreibt, und die also wohl nicht als genügend betrachtet werden dürfte: "I have swallowed a green leaf of the middle size, so large that it required some resolution to masticate so unpalatable a morsel, but have found no ill effect whatever to result from it". Kuchnel (American Journ. of Pharm., 1885) hat eine Untersuchung nach den Bestandteilen des Rhododendron maximum veröffentlicht: er fand ein wenig ätherisches Öl, Wachs, Gallussäure, Harz, Chlorophyll und einen anderen Farbstoff, Urson, Arbutin, Tannin, Albumin und wahrscheinlich Ericolin. Giftige Bestandteile erwähnt er aber nicht und bis jetzt war denn auch das Principium activum noch unbekannt.

Für meine Untersuchung wurde gebraucht eine Tinct. Rhododendri maximi. — 100 ccm Tinktur wurden, durch Eindampfung zu einem Volumen von ca. 10 ccm, vom Alkohol befreit, danach mit Wasser verdünnt und auf die übliche Weise gereinigt. Durch Ausschütteln mit

Chloroform wurden ziemlich große Reste erhalten, welche sowohl die physiologischen wie chemischen Reaktionen des Andromedotoxins sehr schön und sehr stark erwiesen.

## 6. Erica vulgaris L.

Früher in der Heilkunde gebraucht als Mittel zum Verkleinern (¿néuseu = brechen) und Abtreiben der Blasensteine, ist jetzt ganz außer Gebrauch gekommen. Die Untersuchung lieferte keine Beweise für die Anwesenheit des Andromedotoxins. Wohl verursachte ein sehr konzentriertes, gereinigtes Infusum von 200 g Herba Ericae nach subcutaner Einspritzung bei Fröschen Vergiftungserscheinungen, welche denen des Andromedotoxins in gewisser Hinsicht ähnlich waren, doch mit chemischen Hilfsmitteln konnten wir keine Spur des Giftes nachweisen.

## 7. Ledum palustre L.

Die Blätter dieser Pflanze, die früher offizinell waren unter dem Namen Herba Rosmarini Sylvestris s. Ledi palustris, haben eine betäubende Wirkung und wurden darum ehedem in einigen Gegenden Deutschlands und Schwedens zum Verfälschen des Bieres gebraucht. In großer Quantität genommen, würden die Blätter giftig wirken, Kopfschmerz, Schwindel, Delirien, Konvulsionen, Brechen, Kolik, kurze schwere Atmung und frequenten Puls verursachen.

Es will mich bedünken, dass die Giftigkeit dieser Pflanze, die man nicht selten als die giftigste Ericacee erwähnt, sehr übertrieben wird. Bei einer wiederholten Untersuchung fand ich in dieser Pflanze, die u. a. viel Ericolin enthält, keine Spur Andromedotoxin.

Was die übrigen heilkräftigen Ericaceen betrifft, sei hier noch folgendes bemerkt:

## 8. Rhododendron Chrysanthum L.,

von dem die Blätter unter dem Namen Folia Rhododendri Chrysanthi gebraucht werden, enthält nach de Zaayer's Untersuchung Andromedotoxin.

9. Gaultheria procumbens L. (Wintergreen leaves), die Mutterpflanze der Herba s. Folia Gaultheriae,

die auch jetzt noch wohl in Amerika als Carminativum und Geschmackskorrigens angewandt wird, ist noch vor kurzem von Prof. Dr. Fred. B. Power und Norbert C. Werbke untersucht worden (Pharm. Rundschau 1888). Aus 1500 g Blättern trachteten sie, auf die von uns angegebenen Weise, etwa anwesendes Andromedotoxin abzuscheiden. Das Resultat dieser Untersuchung war negativ, so daß man also wohl annehmen kann, daß die Gaultheria procumbens zu den andromedotoxinfreien Ericaceen gehört.

Über die Untersuchung anderer Pflanzen aus der Familie der Ericaceae, die wir, wenn wir Material erhalten können, fortsetzen werden, hoffen wir später zu berichten. Bis jetzt hat die Untersuchung gelehrt, daß unter den Ericaceen sind:

#### I. Andromedotoxin enthaltend:

Andromeda Japonica Thunb., A. polifolia L., A. Catesbaei Walt., A. Calyculata L., A. polifolia angustifolia, Rhododendron ponticum L., Rh. chrysanthum L., Rh. hybridum, Azalea indica L., Rhododendron maximum L. und Kalmia latifolia L.

#### II. Andromedotoxinfrei:

Rhododendron hirsutum L., Ledum palustre L., Clethra arborea und Cl. alnifolia, Arctostaphyllos officinalis Wimm., Chimaphila Umbellata Nutt., Oxydendron arboreum und Gaultheria procumbens L.

# Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Königsberg.

# Zur Darstellung des salicylsauren Quecksilbers.

Von Dr. E. Pieszczek, Assistent am pharmaceutischen Institut. Vor einigen Monaten hat J. Kranzfeld<sup>1</sup> ein Quecksilbersalicylat konstanter Zusammensetzung durch Einwirkung von Salicylsäure in

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Pharm. Zeitschr. f. Rufsl. 1888, 27, p. 641.

siedend heißer wässeriger Lösung auf gelbes Quecksilberoxyd erhalten.

Zur Zeit der Veröffentlichung jener Arbeit gleichfalls mit diesem Gegenstande beschäftigt, kann ich das von Kranzfeld erhaltene Resultat nur vollauf bestätigen.

Läfst man Salicylsäure in weingeistiger Lösung auf höchst fein verteiltes Quecksilberoxyd, wie es durch vollkommen kalte Fällung erhalten wird, in der Wärme einwirken, so wird, auch bei Anwendung eines großen Überschusses der Säure, nur unvollständige Umwandlung des Quecksilberoxydes in Salicylat bewirkt.

Das Quecksilberoxyd scheint vielmehr nach längerem Erwärmen in seine rote Modifikation überzugehen und es widersteht dann völlig der Einwirkung der Säure.

Durch konzentrierte wässerige heiße Salicylsäurelösung jedoch wird das Oxyd, wenn es vollkommen kalt gefällt und noch feucht ist, in der Temperatur des voll-heißen Dampfbades sehr rasch und vollständig in Salicylat übergeführt.

Die Umwandlung von bereits trockenem Quecksilberoxyd erfolgt dagegen auch durch wässerige heiße Salicylsäurelösung nur sehr unvollständig. Die Darstellung des Präparats läfst sich recht gut im pharmaceutischen Laboratorium ausführen.

Man löst zweckmäßig 27 Teile Quecksilberchlorid in der 20 fachen Menge lauwarmen Wassers, läßt auf ca. 150 C. abkühlen und filtriert diese Lösung langsam unter Rühren in eine kalte Mischung von 81 Teilen offizineller Natronlauge und 200 Teilen Wasser. Nach dem Absitzen wird das Oxyd erst unter Abgießen, sodann auf dem Filter mit kaltem Wasser bis zum Ausbleiben der Chlorreaktion gewaschen. Man spült dasselbe nun in seinem schlammigen Zustande sogleich in einen Kolben, verteilt es durch Umschwenken sorgfältig in soviel Wasser, daß eben eine dünnflüssige Mischung entsteht, fügt auf einmal 15 Teile Salicylsäure hinzu, mischt wieder gut und erhitzt nun den Kolben auf dem voll-heißen Dampfbade. Nach sehr kurzer Zeit ist, wenn der Kolbeninhalt durch Umschwenken fleissig durchmischt wird, die gelbe Farbe des Quecksilberoxydes in die schneeweiße des salicylsauren Quecksilbers umgewandelt.

Von Wichtigkeit ist hierbei, dass keine Klümpchen von Quecksilberoxyd von der Masse des Salicylats umhüllt bleiben, was jedoch durch gute Mischung leicht vermieden werden kann.

Das Gewichtsverhältnis ist, hauptsächlich mit Rücksicht auf die Flüchtigkeit der Salicylsäure mit Wasserdampf, so gewählt, daß auf 1 Molekül Quecksilberoxyd mehr als 1 Molekül Salicylsäure zur Einwirkung gelangt.

Man gibt das fertige Salicylat auf ein Filter und wäscht es zur Entfernung der überschüssigen Salicylsäure mit warmem Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaktion des Waschwassers aus.

In mäßiger Wärme getrocknet, bildet das Präparat ein schneeweißes, lockeres, amorphes Pulver, welches in etwas Wasser verteilt auf Zusatz weniger Tropfen Natronlauge sich sofort vollkommen klar löst. Salzsäure erzeugt in dieser Lösung eine gallertartige Fällung. Das Salz, in dieser Weise wiederholt dargestellt, zeigt konstante Zusammensetzung.

Die Analyse lieferte mir statt der berechneten Menge Hg von 59,52 Proz. die gefundene von 59,16 Proz. Es ist hiernach das Salz ein basisches und entspricht der Formel:  $C_7H_4HgO_3$ .

# Über Myrtenöl und Myrtol.

Von E. Jahns in Göttingen.

Schon vor längerer Zeit wurde das Myrtenöl, das ätherische Ölder Blätter von Myrtus communis, von französischen Ärzten, namentlich von Linarix und Delioux de Savignac,¹ als Desinfektionsmittel und vortreffliches Antisepticum empfohlen. Mit gutem Erfolge wandte man es in Pariser Hospitälern bei gewissen Erkrankungen der Respirationsorgane und der Harnblase an und empfahl es auch zu Einreibungen bei rheumatischen Affektionen. Bis vor kurzem scheint es ausserhalb Frankreichs wenig Beachtung gefunden zu haben, in neuerer Zeit aber ist auch in der deutschen Fachpresse mehrfach vom Myrtenöle und dem daraus gewonnenen Myrtol die Rede gewesen und es werden die von französischen Ärzten mit demselben erzielten Erfolge in Erinnerung gebracht. Besonders die warme Empfehlung Eichhorst's² wird nicht verfehlen, die Aufmerksamkeit der deutschen Ärzte auf

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe, p. 983.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Therap. Monatsh. 3 (1889), p. 22.

dieses Mittel zu lenken und dieselben zu weiteren Versuchen anzuregen. Eichhorst wandte das Myrtol bei Lungenbrand mit überraschend schnellem und gutem Erfolge an und bezeichnet es als eines der sichersten Desinficientien der Luftwege, über welche wir zur Zeit verfügen. Es wird in Dosen von 0,15 in Gelatinekapseln mehrere Male täglich gegeben.

Ursprünglich wurde in Frankreich das rohe Myrtenöl angewandt, die neueren Erfahrungen jedoch beziehen sich auf das sog. Myrtol, mit welchem Namen man den bei 160 bis 170° siedenden Anteil des Öles bezeichnet. Die Zusammensetzung dieses Myrtols ist nicht bekannt; man weiß nicht, ob es ein einheitlicher Körper ist oder ein Gemenge, und welchem Bestandteile in letzterem Falle die arzeneiliche Wirkung zuzuschreiben ist. Die im nachfolgenden mitgeteilten Versuche, welche einen Beitrag zur Kenntnis dieses Arzeneimittels zu liefern bezwecken, haben über diese Fragen Außehluß erteilt.

Zur Untersuchung diente sowohl rohes Myrtenöl als auch Myrtol, beides von Schimmel & Co. in Leipzig bezogen. Das Myrtenöl, als spanisches bezeichnet, war von hellgelber Farbe, besaß ein spez. Gewicht von 0,910 bei 160 und war stark rechtsdrehend. Beobachtet wurde  $\alpha_D = +26,70$ . Der fraktionierten Destillation unterworfen, begann das Öl gegen 1600 zu sieden. Die zunächst in Abständen von 10 zu 100 aufgefangenen Fraktionen betrugen bis 2400 etwa 80 Proz., der nicht weiter berücksichtigte Rückstand bestand aus hochsiedenden, zum Teil verharzten und polymerisierten Terpenen. Nach oft wiederholter Destillation der Einzelfraktionen wurden folgende Bestandteile isoliert:

1. Ein bei 158 bis 160° siedendes, rechtsdrehendes Terpen  $C_{10}H_{16}$ . Nach seinem niedrigen Siedepunkte, der berechneten spez. Rotation  $[a]_D = +36,8°$  und seinem chemischen Verhalten dürfte es als Rechts-Pinen anzusprechen sein. Die Analyse des wiederholt über metall. Natrium rektifizierten Öles ergab:

0,1968 Substanz gaben 0,635 CO2 und 0,209 H2O.

Gefunden: Berechnet für  $C_{10}H_{16}$ : 88,01 Proz. 88,24 Proz.

H 11,78 " 11,76

2. Cineol,  $C_{10}H_{18}O$ , bei 1760 siedend. Durch fraktionierte Destillation allein war dieser Körper nicht rein zu erhalten, wie die

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Neben dieser Sorte bringen Schimmel & Co. auch korsikanisches Öl in den Handel, das sich durch feineren Geruch auszeichnet.

Analyse des mehrfach über Natrium rektifizierten Produktes ergab. Die gefundenen Zahlen lassen erkennen, daß noch Pinen beigemengt war.

 $0{,}2465~\mathrm{Substanz}$ gaben $0{,}7245\,\mathrm{CO}_2$  und  $0{,}2585\,\mathrm{H}_2\mathrm{O}.$ 

Um das Cineol, dessen Anwesenheit durch die bekannten Reaktionen mit Brom und Jod nachzuweisen war, rein zu erhalten, wurde nach dem Wallach'schen Verfahren in die durch Eis gekühlte Fraktion vom Siedepunkte 175 bis 1780 trockenes Salzsäuregas geleitet. Der erhaltene Krystallbrei wurde scharf abgepreßt und mit Wasser zersetzt, dann das abgeschiedene Öl nach dem Erwärmen mit verdünnter Kalilauge und Waschen mit Wasser getrocknet und über metall. Natrium rektifiziert. Das Produkt besaß alle Eigenschaften des Cineols, es gab dessen charakteristische Reaktionen, siedete konstant bei 1760 (Quecksilberfaden ganz im Dampf) und erstarrte in einer Kältemischung krystallinisch.

3. Außer diesen beiden Hauptbestandteilen scheint in sehr geringer Menge noch ein Kampfer, wahrscheinlich der Formel  $\rm C_{10}H_{16}O$  entsprechend, vorhanden zu sein. Es gelang nicht, denselben in reinem Zustande zu isolieren, indessen deutete das Resultat, welches eine Analyse des bei 195 bis 200° siedenden Anteiles ergab, darauf hin, ebenso auch das Verhalten gegen Natrium. Dasselbe wurde unter Wasserstoffentwickelung gelöst, während es weder vom Terpen noch vom Cineol angegriffen wird.

Das untersuchte Öl besaß demnach dieselbe Zusammensetzung, wie das Öl der Chekenblätter (von Myrtus Cheken), welches kürzlich von Weiß¹ untersucht wurde. Ebenso gleicht es dem Öl von Eucalyptus Globulus, enthält aber weniger Cineol als dieses.

Das sog. Myrtol ist ein Gemenge von Rechts-Pinen und Cineol und wäre besser als rektifiziertes Myrtenöl zu bezeichnen.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Archiv d. Pharm. 226 (1888), p. 666.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass die gerühmte Wirksamkeit des Myrtols auf seinen Gehalt an Cineol zurückzuführen ist, jenem Bestandteile des Wurmsamenöles, der, wie Wallach1 zeigte, identisch ist mit Cajeputol, und dessen Identität mit Eucalyptol von mir<sup>2</sup> vor einigen Jahren nachgewiesen wurde. Als vortreffliches Desinficiens und wirksames Mittel bei gewissen Erkrankungen der Luftwege ist das Eucalyptol längst geschätzt und sein Verbrauch nimmt, wie aus den Berichten von Schimmel & Co. hervorgeht, mit jedem Jahre zu. namentlich seitdem diese Firma ein chemisch reines, von Terpenen völlig freies Präparat in den Handel bringt. Anstatt ein, dem Mischungsverhältnis nach nicht bekanntes, Gemenge von Cineol (Eucalyptol) mit einem Terpen, wie es in dem Myrtol vorliegt, als Arzeneimittel anzuwenden, wäre die Verordnung des reinen Eucalyptols zu befürworten. Ist aus irgend einem Grunde die gleichzeitige Anwendung eines Terpens angezeigt, so hat es der Arzt in der Hand, durch Verdünnung des Eucalyptols mit rektifiziertem Terpentinöl in bestimmtem Verhältnis ein mit dem dreimal so teuren Myrtol identisches Gemenge zu verordnen. In den meisten Fällen wird es dem Arzt aber erwünscht sein, gerade das auf die Respirationsorgane reizend wirkende Terpen auszuschließen.

# B. Monatsbericht.

# Allgemeine Chemie.

Zur Kenntnis des Olivenöls berichten K. Hazura und A. Grüfsner über ihre Untersuchungen der flüssigen Fettsäure des Olivenöls. Dieselbe ist kein einheitlicher Körper, sondern besteht aus einem Gemenge von etwa 93 Proz. Ölsäure  $C_{18}H_{34}O_2$  und etwa 7 Proz. Linolsäure  $C_{18}H_{32}O_2$ . Nach Ansicht der Verfasser ist in den meisten nicht trocknenden Ölen, in welchen man bis jetzt nur die Ölsäure von flüssigen Fettsäuren annimmt, auch Linolsäure vorhanden. Sie wollen alle ihnen zugänglichen Fette und Öle in dieser Richtung untersuchen und demnächst darüber berichten. (Monatshefte f. Chemie 9, p. 944.)

Über die Oxydation ungesättigter Fettsäuren mit Kaliumpermanganat. Dieselben Forscher erhielten bei der Oxydation einiger ungesättigter Fettsäuren im wesentlichen folgende Resultate:

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Annalen d. Chemie 225 (1884), p. 314.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 17 (1884), p. 2941; Archiv d. Pharm. 223 (1885), p. 52.

1. Bei der Oxydation alkalischer Lösungen von Erucasäure  $C_{22}H_{42}O_2$  mit Lösungen von Kaliumpermanganat entsteht Dioxybehensäure  $C_{22}H_{42}O_2(OH)_2$ .

2. Bei der Oxydation alkalischer Lösungen von Undecylensäure C<sub>11</sub>H<sub>90</sub>O<sub>2</sub> (aus Ricinusöl) mit Kaliumpermanganatlösungen

entsteht Dioxyundecylsäure C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>.

3. Die unter denselben Bedingungen durchgeführte Oxydation der Stearolsäure  $C_{18}H_{32}O_2$  führt zu Stearoxylsäure  $C_{18}H_{32}O_2$ . O2, welche mit der früher von Overbeck bei der Oxydation von Stearolsäure mit Salpetersäure erhaltenen identisch ist. Hierbei entstehen als Nebenprodukt geringe Mengen von Korksäure  $C_8H_{14}O_4$ . (Monatshefte f. Chemie 9, p. 947.)

Ein Additionsprodukt von Papaverin mit Phenacylbromid stellte E. v. Seuther dar, indem er gleiche Moleküle im gepulverten Zustande innig mengte, auf 70 bis 80° drei Stunden lang erwärmte und die Masse mit Wasser auskochte. Aus letzterem krystallisierte das Additionsprodukt, welches durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus kochendem Wasser etc. gereinigt wurde. Es bildet gelbe, lange Pyramiden von der Zusammensetzung C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH<sub>2</sub>Br und enthält 2½ Mol. Krystallwasser, von denen es aber durch Verwittern an der Luft ½ Mol. verliert. Es ist in heißem Wasser und Alkohol löslich, in den kalten Flüssigkeiten unlöslich. Durch Auflösen in kochendem Wasser, Fällen der kochenden Lösung mit Silbernitrat und Filtrieren der heißen Lösung erhält man aus dem Filtrate sehr rasch sich ausscheidende schwach gelbgefärbte, fächerförmig geordnete Spieße des salpetersauren Salzes C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O.

Auf ähnliche Weise wurden das salzsaure und das schwefelsaure

Salz ebenfalls mit Hilfe der Silberverbindungen dargestellt.

Endlich erhielt Verfasser noch eine Base, welche er Phenacylpapaveriniumoxyd nennt, aus dem Papaverinphenacilbromid, indem er eine Lösung desselben mit verdünnter Natronlauge in nicht zu großem Überschusse versetzte. Es fällt ein orangeroter voluminöser Niederschlag, welcher sich in der Kälte sehr wenig, in Alkohol mit roter Farbe löst; beim Erwärmen tritt rasch Entfärbung ein, der Körper löst sich völlig und beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich das Phenacylpapaveriniumoxyd ( $C_{20}H_{21}NO_4$ ,  $C_6H_5COCH_9$ ) $_2O$  in farblosen Krystallnadeln aus. Es ist in Wasser und Äther unlöslich, löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die alkoholische Lösung zeigt eine schöne blauviolette Fluorescenz. (Monatshefte f. Chemie 9, p. 1035.)

Imperialin. Dieses neue Alkaloid isolierte K. Fragner aus den Knollen der Kaiserkrone, Fritillaria imperialis. Die zerstoßenen Zwiebeln werden mit Kalk zerrieben und das Gemenge am Wasserbade vollständig ausgetrocknet, hierauf mit heißem Chloroform wiederholt ausgezogen. Die Lösungen werden mit durch Weinsäure angesäuertem Wasser durchgeschüttelt, das Alkaloid aus den konzentrierten Lösungen mit Natriumcarbonat gefällt, der Niederschlag mittels Wasserluftpumpe von der Flüssigkeit befreit und dann aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Durch wiederholtes Umkrystallisieren wird das Imperialin, welches die Formel C35H60NO4 hat, rein erhalten in kurzen, farblosen Nadeln. Es ist in Wasser nur sehr wenig löslich, in Alkohol, besonders in heißem, löslich, sehr leicht löslich in Chloroform. Bei 240° wird es gelb, bei 254° schmilzt es vollkommen.

Das salzsaure Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und

schmeckt sehr bitter.

Das Sulfat ist sehr hygroskopisch und konnte nicht im krystallisierten

Zustande erhalten werden.

Mit Schwefelsäure zerrieben, färbt sich das Imperialin nach Zusatz eines Stückchens Salpeter oder Kaliumchlorats orangegelb; wenn vorher erwärmt, wurde es dunkelrotgelb, mit Salzsäure entsteht eine starke Fluorescenz, beim Erwärmen eine braungrüne Färbung, die nach längerer Zeit in eine braunrote übergeht.

Die physiologische Wirkung des Imperialins äußerte sich am Herzen.

(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 3284.)

Auf einige ähnliche Reaktionen des Carbazols und Pyrrols macht S. C. Hooker aufmerksam:

1. Carbazol wie Pyrrol gibt die Fichtenspanreaktion.

2. Beide liefern eine dunkelblaue Verbindung mit Isatin und Schwefelsäure.

3. Carbazol und Pyrrol geben beide zwei verschiedene Verbindungen mit Benzochinon: die eine ist eine in Äther leicht lösliche. violett rote Verbindung, die andere ein grüner, in Ather unlöslicher Körper.

4. Pyrrol gibt gleich dem Carbazol eine in roten Nadeln krystalli-

sierende Verbindung mit Pikrinsäure.

(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 3299.)

Zur Schätzung der Nitrate in natürlichen Wässern gibt S. C. Hooker folgendes Verfahren an: 2 ccm des Wassers werden mit etwa 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure vermischt und nach dem Abkühlen eine kleine Menge Schwefelsäure, welche Carbazol gelöst enthält, zugesetzt. Die hervorgerufene grüne Färbung wird verglichen mit derjenigen, welche verschiedene Quantitäten einer Lösung von Kaliumnitrat von bestimmtem Gehalt unter genau ähnlichen Bedingungen hervorrufen, bis die Farbe in beiden Fällen gleich ist.

Die Schätzung läfst sich sehr schnell ausführen, und vorausgesetzt, das Wasser mindestens zwei Milliontel Salpetersäure enthält, ist es nicht nötig, dasselbe vorher durch Eindampfen zu konzentrieren. (Ber.

d. d. chem. Ges. 21, p. 3302.)

Oxydation von Kohlenwasserstoffen. Georg Wagner hat gefunden, daß bei der Oxydation der Olefine, also der Kohlenwasserstoffe der Athylenreihe der Formel CnH2n, dieselben direkt hydroxyliert werden, indem an jedes Paar doppeltgebundener Kohlenstoffatome sich zwei Hydroxyle anlagern, wodurch mehratomige Alkohole entstehen. Dasselbe ist auch der Fall bezüglich der Klasse des Diallyls (Divinyl etc.); was die übrigen Kohlenwasserstoffe der Reihe CnH<sub>2</sub>n - 2 anbelangt, so scheint es, dass dieselben in erster Linie zwei Hydroxyle und ein Molekül Wasser aufnehmen und auf diese Weise Produkte liefern, die erst dann weiter verändert werden. (Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 3343.)

Uber Cinnamyleocain berichtet C. Liebermann: Im Anschlus an die vom Verfasser in Gemeinschaft mit Giesel ausgeführte Überführung des Ecgonins in Benzoylecgonin hat dasselbe auch die Einführung anderer Säureradikale, speziell des Cinnamyls, in Ecgonin vorgenommen. Für die Einführung von Säureradikalen schlägt, wie nebenbei bemerkt sein soll, Verfasser den Ausdruck "Acylieren" vor, wie ganz analog für die Einführung von Alkoholradikalen die Bezeichnung "Alkylieren" allgemein im Gebrauche ist.

Die Cinnamyleinführung geschah mittels Zimtsäureanhydrids genau in derselben Weise wie die Benzoylierung. Das Cinnamylecgonin C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>0)NO<sub>3</sub> ist in Alkohol leicht löslich, durch Äther wird es gefällt. Beim Zusatz nicht zu großer Mengen Äther zur alkoholischen Lösung krystallisiert es in schönen, glasglänzenden, spieß- und halmartigen Nadeln, die bei 216° schmelzen.

Das Cinnamylcocaïn  $C_9H_{13}(C_9H_7O)(CH_3)NO_3$  wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in die konzentrierte methylalkoholische Lösung von Cinnamylecgonin bereitet. Aus der Lösung wurde nach 24 Stunden Salzsäuregas und Methylalkohol im Luftstrom teilweise verjagt, dann wurde sie mit Äther ausgeschüttelt, welcher Zimtsäuremethyläther aufnimmt. Darauf wurde der zurückgebliebene Äther durch einen Luftstrom verjagt und die wässerige Flüssigkeit mit Natriumcarbonat übersättigt. Das Cinnamyleccaïn scheidet sich in Öltröpfehen aus, erstarrt aber bald krystallinisch. Es ist in Alkohol gut löslich, desgleichen in Äther, Chloroform und Benzol; aus heißem Petroläther krystallisiert es beim Erkalten in wasserklaren, in Rosetten gruppierten Nadeln, die bei 121° schmelzen.

Höchst wahrscheinlich bildet das Cinnamylcocaïn einen der Begleiter des pflanzlichen Rohcocaïns, wie aus dem Auftreten des Bittermandelöls

bei der Oxydation des Rohcocaïns geschlossen werden muß.

Die physiologische Wirkung des Cinnamylcocaïns wird Prof. Lie breich studieren und demnächst darüber berichten. (Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 3372.)

Das Verhalten der Quecksilberoxydulsalze gegen Natriumhydroxyd studierte C. Barfoed und gelangte zu folgenden Ergebnissen:

1. Der durch NaOH hervorgerufene Niederschlag ist nicht, wie Guibourt behauptet, ein Gemisch von Quecksilber und Quecksilberoxyd allein, sondern er besteht ursprünglich aus Quecksilberoxydul, Quecksilber und Quecksilberoxyd, welches Gemisch

bis zu 81 Proz. Hg<sub>2</sub>O enthielt.

2. Der Niederschlag wird, bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt, sowohl im Lichte als im Dunkeln oxydiert, indem das Quecksilberoxydul in Oxyd übergeht. Bei ungehindertem Luftzutritt wird der Niederschlag unter Verdunstung des freien Quecksilbers und Übergang von Hg<sub>2</sub>O in 2HgO allmählich gelb.

 Dies geht jedoch nur langsam vor sich, während bei 100° Verdunstung und Oxydation rasch erfolgen, so daß der Nieder-

schlag bald gelb wird.

 Flüssiges Quecksilber kann eine so bedeutende Menge von Quecksilberoxyd aufnehmen, daß eine salbenähnliche Masse

entsteht.

5. Die Quecksilberdämpfe werden leicht von Goldchloridlösung absorbiert und reduzieren das Gold aus derselben. Diese Reaktion ist so scharf, daß die Flüchtigkeit des Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur mittels derselben innerhalb weniger Minuten nachgewiesen werden kann. — Selbst noch bei — 8° konnte die Flüchtigkeit des Quecksilbers mittels der 1 proz. Goldchloridlösung erwiesen werden.

(Journ. f. prakt. Chemic 1888, p. 441.)

Zur Kenntnis des Isochinolins berichten Ad. Claus und Alb. Edinger über das Verhalten der Additionsprodukte von Isochinolin mit Halogenalkylen einerseits gegen Silberoxyd, andererseits gegen Kaliumhydrat. Während die Additionsprodukte des Chinolins mit Silberoxyd und Kaliumhydrat eine und dieselbe Base geben, welche die Eigenschaft eines quaternären Ammoniumhydroxyds nicht besitzt, geben die Additions-

produkte des Isochinolins bei der Zerlegung mit Silberoxyd quaternäre Ammoniumhydroxyde, dagegen bei der Zersetzung mit Alkalien andere basische Derivate. Das Isochinolin stimmt in dieser Hinsicht vollständig überein mit den Chinaalkaloiden, sowie mit Narceïn und Papaverin. Ad. Claus wird demnächst darüber berichten, welche Schlufsfolgerungen hieraus für die Konstitution der Chinaalkaloide gezogen werden können. (Journ. f. prakt. Chemie 1888, p. 491.)

Über die Einwirkung des Kupferchlorids auf Kaliumeisensulfid und über die Darstellung von künstlichem Kupferkies. R. Schneider stellte schon vor mehreren Jahren ein Kaliumeisensulfid dar, dem die empirische Formel KFeS<sub>2</sub> zukommt, dessen rationelle Formel jedoch  $K_2S$ ,  $Fe_2S_3$  ist, da die Verbindung unter Ausscheidung von  $^{1}/_{4}$  des Schwefelgehaltes durch verdünnte Salzsäure nach der Gleichung:

$$K_2S$$
,  $Fe_2S_3 + 6HCl = 2KCl + 2FeCl_2 + 3H_2S + S$ 

zerlegt wird.

Ferner verliert die Verbindung beim Erhitzen im trockenen Wasserstoffstrome unter Auftreten von Schwefelwasserstoff 1/4 ihres Schwefels und geht in einen grünschwarzen Körper über, der ohne Schwefelausscheidung unter starker Schwefelwasserstoffentwickelung mit verdünnter Salzsäure eine Lösung von Chlorkalium und Eisenchlorür liefert. Die Einwirkung des Wasserstoffes verläuft also nach der Gleichung:

$$K_2S$$
,  $Fe_2S_3 + H_2 = K_2S + 2FeS + H_2S$ .

Dieses Kaliumeisensulfid krystallisiert in rotbraunen Krystallen und setzt sich mit Silbernitrat leicht an unter Bildung von Silbereisen sulfid

$$K_2S$$
,  $Fe_2S_3 + 2AgNO_3 = 2KNO_3 + Ag_2S$ ,  $Fe_2S_3$ .

Ganz analog verläuft auch die Umsetzung mit Kupferchlorür, wobei Cuproeisensulfid Cu2S, Fe2S3 entsteht. Die Einwirkung der Kupferchlorürlösung macht sich durch die Farbenänderung bald bemerkbar, die rotbraunen Krystalle färben sich zunächst gelblich-braun, um allmählich einen helleren, gelben Ton anzunehmen. Das Cuproeisensulfid bildet goldbis messinggelbe Krystalle; es hat bei 15° 3,6 spez. Gewicht. Im Wasserstoffstrome wird es zerlegt nach der Gleichung:

$$Cu_2S$$
,  $Fe_2S_3 + H_2 = Cu_2S + 2FeS + H_2S$ .

Von kaltem und heißem Wasser, von Salmiakgeist und verdünnter Kalilauge und von verdünnter Salzsäure wird das Cuproeisensulfid nicht angegriffen, dagegen von konzentrierter Salzsäure und von heißer Salpeter-

säure und noch leichter von Königswasser.

Das Cuproeisensulfid hat dieselbe Zusammensetzung wie der natürliche Kupferkies, letzterer hat jedoch das spez. Gewicht 4,1 bis 4,3 und verhält sich entsprechend dieser größeren Dichtigkeit bedeutend widerstandsfähiger gegen Säuren. Beide teilen mit einander die Neigung, sich an der Luft unter schwacher oberflächlicher Oxydation mit Anlauf farben zu bekleiden. R. Schneider entscheidet sich deshalb auch beim natürlichen Kupferkies für die Formel Cu<sub>2</sub>S, Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. (Journ. f. prakt. Chemie 1888, p. 569.)

Mit den ammoniakalischen Quecksilberverbindungen hat sich Prof. Rammelsberg eingehender befast.

Quecksilberoxyd und Ammoniak. Durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Quecksilberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur entsteht ein blassgelbes Produkt von der Zusammensetzung 2HgO + H<sub>3</sub>N. Dieselbe Zusammensetzung hat die auf naßem Wege erhaltene Verbindung, sogenannte Millon's Basis. Die Base verliert weder an der Luft noch in Wasser Ammoniak, auch durch Kochen mit Wasser ändert sie sich nicht; ja selbst durch starke Basen wird sie kaum angegriffen. Der Körper ist das Hydrat eines Mercurammonhydroxyds, entsprechend der Formel NHg<sub>2</sub>OH + H<sub>2</sub>O, welches beim Trocknen das Hydratwasser verliert.

Mercurammonchlorid. Verdünnte Salzsäure verwandelte die beiden Verbindungen, sowohl die auf trockenem Wege, als auch die auf naßem Wege erhaltene in unlösliches, blaßgelbes Mercurammonchloridhydrat NHg<sub>2</sub>. Cl + H<sub>2</sub>O. Das Wasser entweicht erst bei 200° vollständig, wobei das Chlorid NHg<sub>2</sub>. Cl mit blaßgelber Farbe zurückbleibt.

Doppelsalze von Mercurammonchlorid und Ammonchlori d. Die Verbindung erfolgt in zwei Verhältnissen, beide Präparate heißen weißer Präcipitat. Der Niederschlag, welcher durch Hinzufügen von Quecksilberbichlorid zu überschüssigem Ammoniak entsteht, hat, wie zuerst Kane feststellte, die Zusammensetzung HgH2NCl und heißt unschmelzbarer Präcipitat (der offizinelle). Durch Fällung einer Lösung von Quecksilberbichlorid und Chlorammonium mittels kohlensaurer Alkalien erhält man den sogenannten schmelzbaren Präcipitat von der, ebenfalls von Kane zuerst festgestellten, Zusammensetzung HgH6N2Cl2. Schon Kane wies nach, dass der unschmelzbare Präcipitat beim Erhitzen mit Kalilauge die Hälfte des Stickstoffs in Form von Ammoniak verliert. Rammelsberg's Versuche haben nun ergeben, daß der schmelzbare Präcipitat unter denselben Verhältnissen drei Viertel seines Stickstoffgehaltes als Ammoniak abgibt. Hieraus, sowie auch aus dem Umstande, daß der unschmelzbare Präcipitat beim Kochen mit Salmiaklösung in schmelzbaren sich verwandelt, folgert Rammelsberg, dass beide Präparate aus Mercurammonchlorid in Verbindung mit Chlorammonium bestehen:

Unschmelzbarer Präcipitat  $\mathrm{NHg_2}$ .  $\mathrm{Cl} + \mathrm{NH_4Cl} \ (= 2\mathrm{HgH_2NCl})$ . Schmelzbarer Präcipitat  $\mathrm{NHg_2}$ .  $\mathrm{Cl} + 3\mathrm{NH_4Cl} \ (= 2\mathrm{HgH_6N_2Cl_2})$ . (Journ. f. prakt. Chemic 1888, p. 558.)

Über einige Amide des Phosphors und des Schwefels berichtet A. Mente. II. Schiff glaubte, durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphoroxychlorid das Phosphorsäuretriamid PO(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> erhalten zu haben. Nach A. Mente entsteht diese Verbindung nicht, die beiden Körper wirken nicht derart auf einander ein, daß Amidgruppen an die Stelle der Chloratome treten, sondern es entstehen in erster Linie immer Imidverbindungen.

Imidodiphosphorsäure HO.PO<NH>PO.OH wird direkt erhalten durch Einwirkung von Ammoniumcarbamat auf Phosphoroxychlorid bei gewöhnlicher Temperatur. Die Säure ist zweibasisch.

Diimidodiphosphorsäure HO.PO<NII>PO.OH entsteht durch Behandeln von Phosphoroxychlorid mit Ammoniumcarbamat bei gewöhnlicher Temperatur und nachherigem Erwärmen auf 100° mit einem Überschufs von Carbamat.

Diimidodiphosphormonaminsäure HO.PO</br>

NH
PO.NH2

entsteht durch Sättigen von Phosphoroxychlorid mit Ammoniak bei 100°
und Auswaschen mit Wasser, wobei sie als unlösliches, amorphes, weißes Pulver zurückbleibt.

Verfasser studierte ferner die Einwirkung von Ammoniumcarbamat auf die Säurechloride des Schwefels, indem er hoffte, auf diese Weise zu den neutralen Amiden der Schwefelsäure, der Pyroschwefelsäure und der schwefligen Säure zu gelangen. Es gelang nicht, durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Ammoniumcarbamat Thionylamid  $SO(NH_2)_2$  zu erhalten. Die Einwirkung von Ammoncarbamat auf Sulfurylchlorid, Pyrosulfurylchlorid und Schwefelsäuremonochlorhydrin gab bei guter Kühlung, Ausschütteln des Salmiaks mit Alkohol und Umkrystallisieren aus Wasser in allen Fällen Ammoniumimidosulfonat  $NH < \frac{SO_2 \cdot ONH_4}{SO_2 \cdot ONH_4}$ . (Liebig's Annalen d. Chemie 248, p. 232.)

Über die Einwirkung des Sonnenlichtes auf organische Verbindungen berichtet H. Klinger. Verfasser teilte schon früher mit, daßs unter Einwirkung des Sonnenlichts Benzil und Phenanthrenchinon in ätherischer Lösung reduziert werden, und zwar das erstere zu einer, von ihm Benzilbenzoin genannten Verbindung, das andere zu dem ihm entsprechenden Hydrochinon, wobei gleichzeitig in beiden Fällen durch Oxydation des Äthers Aldehyd gebildet wurde.

Verfasser fand, dass die Ergebnisse der Belichtung von der Natur des Lösungsmittels abhängen. Besonders bei Anwendung von Kohlenwasserstoffen ließen sich oftmals überraschende Wirkungen des Lichtes beobachten.

Phenanthrenchinon und Acetaldehyd. Die Wirkung des Lichtes ist in diesem Falle eine **synthetische**. Im kräftigen Sonnenlicht vereinigen sich gleiche Moleküle von Phenanthrenchinon und Acetaldehyd ohne Wasseraustritt mit einander:

$$C_{14}H_8O_2 + C_2H_4O = C_{16}H_{12}O_3.$$

Nach dem Verdunsten des überschüssigen Aldehydes bleibt die Verbindung zurück und wird nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Chloroform in flachen, weißen, glänzenden Nadeln erhalten. Es ist Monacetylphenanthrenhydrochinon  $C_{14}H_8(OH)$  (O. $C_2H_3O$ ).

Ganz analog verhalten sich bei der Belichtung Phenanthrenchinon und Isovaleraldehyd, sowie Phenanthrenchinon und Benzaldehyd. Es wird hierbei Monoisovalerylphenanthrenhydrochinon und bezw. Monobenzoylphenanthrenhydrochinon gebildet. Daß die so erhaltenen Verbindungen die entsprechende Struktur haben, ergibt sich zweifellos daraus, daß sie durch Alkalien in die betreffende Säure — z. B. bei letzterer Verbindung in Benzoësäure — und Phenanthrenhydrochinon gespalten werden.

Nach den Beobachtungen, welche Verfasser bei der Belichtung von Phenanthrenchinon mit Furfurol, Salicylaldehyd und Traubenzucker gemacht hat, erscheint es zweifellos, daß auch hierbei esterifizierte Hydrochinone entstehen. (Liebig's Annalen d. Chemie 1888, Bd. 249, p. 137).

Einwirkung von Jodmethyl auf arsenigsaures Natrium. H. Klinger und Kreutz ließen im Verhältnis  $As_2O_3:6NaOH:2CH_3J$  Arsenigsäureanhydrid, Natronlauge und Jodmethyl auf einander im verschlossenen Gefäße einwirken, wobei  $As_2O_3$  und NaOII in der gerade hinreichenden Menge Wasser, Jodmethyl in der ebenfalls gerade ausreichenden Menge absoluten Alkohols gelöst waren. Es schieden sich hierbei nach einiger Zeit Krystalle aus von methylarsensaurem Natrium  $As(CH_3)O_3Na_2$ . Dasselbe setzt sich mit Chlorcalcium, Chlorbaryum und Chlormagnesium leicht um unter Bildung der entsprechenden Calcium - etc. Salze. Mit Silbernitrat erhält man aus dem Natriumsalze leicht das Silbersalz  $As(CH_3)O_3Ag_2$  in weißen, perlmutterglänzenden Blättchen.

Versetzt man die konzentrierte Lösung des Natriumsalzes mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure, so scheidet sich Arsenmethyltetrajodid  $\mathrm{As}(\mathrm{CH}_3)\mathrm{J}_4$  aus, welches allmählich zu rotbraunen Nadeln erstarrte. Behandelt man dieses mit schwefliger Säure, so wird es in das bereits von Bayer auf anderem Wege erhaltene Arsenmethyldijodid  $\mathrm{As}(\mathrm{CH}_3)\mathrm{J}_2$  verwandelt. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässerige Lösung des letzteren erhielten die Verfasser Methylarsensulfid  $\mathrm{As}(\mathrm{CH}_3)\mathrm{S},$  welches aus Alkoholschwefelkohlenstoff in schönen Blättchen krystallisierte. (Liebig's Annalen d. Chemie 1888, Bd. 249, p. 147.)

Ucuhubafett. Ed. Valenta untersuchte das unter diesem Namen in den Handel kommende gelbbraune, eigentümlich aromatisch riechende Fett. Dasselbe stammt nach Tschirch von den Samen von Myristica Surinamensis, nach Schädler von Myristica becuhiba. Dasselbe enthält 93,4 Proz. Fettsäuren, darunter 8,8 Proz. freie Fettsäuren. Die feste Fettsäure besteht ausschließlich aus Myristinsäure, die flüssige aus Ölsäure, und zwar enthält das rohe Fettsäuregemenge etwa 90 Proz. Myristinsäure neben etwas Harz und Wachs und etwa 10 Proz. Oelsäure. (Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, p. 3.)

Zur Prüfung des Bleisuperoxyds macht L. de Koninck darauf aufmerksam, daß dasselbe öfters Mangan enthält. Um dies zu entdecken, genügt es nicht, wie gewöhnlich angegeben wird, mit verdünnter Salpetersäure zu kochen, da Manganhyperoxyd davon nicht gelöst und also keine Übermangansäure gebildet wird. Man muß zuerst etwas von dem Oxyd mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure bis zur völligen Zersetzung erwärmen und dann nach dem Erkalten mit Wasser und einer neuen Menge Superoxyd behandeln. Bei erneutem Erwärmen erhält man sodann die rote Lösung von Übermangansäure, wofern Mangan vorhanden war. (Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, p. 4.)

Derselbe Verfasser teilt mit, daß der als rein bezeichnete Äther des Handels nicht selten organische Schwefelverbindungen und freien Schwefel in Lösung enthält. Letzterer wird schnell und sicher angezeigt, wenn man die fragliche Probe in einem Reagiercylinder mit einem Tropfen reinen blanken Quecksilbers schüttelt. Ist die Menge des Schwefels sehr gering, so nimmt das Quecksilber nur eine graue matte Oberfläche an; ist verhältnismäßig viel Schwefel vorhanden, so wird die ganze Flüssigkeit grau oder schwarz. (Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, p. 4.)

Wertbestimmung von Extract. seminis Strychni. Nach L. van Itallie werden 2 g Extrakt unter Ansäuerung mit einigen Tropfen Schwefelsäure mit Wasser auf 20 ccm gelöst. Dann wird eine Stunde lang maceriert und mit 10 ccm Bleizuckerlösung (1 = 10) versetzt. Man filtriert dann durch ein trockenes Filter 20 ccm ab, versetzt sie mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 = 25), filtriert nach dem Absetzen wiederum 20 ccm ab und versetzt diese mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, schüttelt dreimal mit dem gleichen Volumen Chloroform aus und destilliert das Chloroform ab, wobei die Alkaloide als eine gelbliche Masse zurückbleiben.

Diese wird in 15 ccm  $^{1}/_{10}$ -Normalsäure gelöst und die überschüssige Säure mit  $^{1}/_{100}$ -Normallauge zurücktitriert; aus der Differenz berechnet sich leicht der Alkaloidgehalt. Verfasser erhielt bei verschiedenen Extrakten 11,2 bis zu 19 Proz. Alkaloid und plädiert deshalb für Festsetzung von Grenzzahlen. Er hält die Methode, trotzdem sie etwas umständlich ist, für empfehlenswerter als die von Holst und Beckurts (Arch. Pharm. 1887, p. 585). Nederl. Tijdschr. v. Pharm., Chem. en Toxikol. 1889, p. 4).

Derselbe Verfasser gibt auch eine Methode zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes im Extract. Hyoscyami, die sich auch für Extract.

Aconiti und Belladonnae anwenden läfst.

5 g Extrakt werden unter Ansäuerung mit 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1=20) mit Wasser auf 50 ccm gelöst, 1 bis 2 Stunden lang maceriert und dann mit 25 ccm Bleizuckerlösung (1=10) versetzt. Nach dem Absetzen werden durch ein trockenes Filter 50 ccm abfiltriert, diese mit 10 ccm wie oben verdünnter Schwefelsäure vermischt und von neuem 50 ccm abfiltriert. Dann wird im Scheidetrichter mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt und dreimal mit dem gleichen Volumen Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform wird abdestilliert, der Alkaloidrückstand in 5 ccm Spiritus dilutus gelöst und mit 1/100-Normalsäure titriert. (Nederl. Tijdschr. v. Pharm., Chem. en Toxikol. 1889, p. 6.)

Zur Auffindung des Antifebrins im Phenacetin schlägt M. J. Schröder eine Methode vor, die darauf beruht, dass das Antisebrin zunächst in Anilin, dieses dann in Phenol übergeführt und als solches durch das Plugge'sche Reagens (eine Lösung von Merkuronitrat, die ein wenig salpetrige Säure enthält) erkannt wird. Man kocht in einem Reagiercylinder 0,5 g Phenacetin mit 5 bis 8 ccm Wasser, lässt erkalten, wobei das Phenacetin zum größten Teile wieder auskrystallisiert, und filtriert. Das Filtrat kocht man mit etwas Kaliumnitrit und verdünnter Salpetersäure, fügt dann einige Tropfen des Plugge'schen Reagens hinzu und kocht von neuem. Entsteht jetzt keine rote Färbung, so liegt kein Antifebrin vor, oder doch unter 2 Proz. (Nederl. Tijdschr. v. Pharm., Chem. en Toxikol. 1889, p. 11.)

Zur Bestimmung des Salpetersäuregehaltes im Trinkwasser berichtet C. Guldensteeden-Egeling, dass nach der vergleichenden Prüfung, welcher er die bekannten Methoden von Reichardt, Schulze und Mark unterzogen, die Schulze'sche Methode die genauesten, die Mark'sche die ungenauesten Resultate gibt. (Nederl. Tijdschr. v. Pharm .. Chem. en Toxikol, 1889, p. 15.)

## Vom Auslande.

Mr. J. S. Ward teilt einige Beobachtungen über die quantitative Bestimmung von Citronensäure und Weinsäure aus Mischungen von Salzen beider Säuren mit, aus denen ersichtlich ist, daß dabei sowohl Citronensäure als auch Weinsäure stets etwas zu wenig gefunden wird. Die Versuche wurden mit einer Mischung der Kalisalze in bekanntem Verhältnis folgendermaßen ausgeführt: Eine Lösung der Kalisalze wurde mit Essigsäure angesäuert, zur Trockne gebracht und der Rückstand mit einer Mischung von zwei Teilen Methylalkohol mit einem Teil Wasser extrahiert. Das ungelöst gebliebene (KHC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>) wurde in heißem Wasser gelöst und mit Normalnatronlauge titriert. Aus der weingeistigen Lösung wurde der Alkohol auf dem Wasserbade abgedunstet, ein Überschuß von Chlorcalcium zugesetzt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit kochendem Wasser ausgewaschen und das übrig bleibende Calciumcitrat getrocknet und gewogen. Sowohl Weinsäuregehalt als auch Citronensäuregehalt wurden zu niedrig gefunden und daraus der Schluss gezogen, dass Calciumcitrat in heissem Wasser etwas löslich ist, und ebenso, dass das saure Kaliumtartrat bei Gegenwart von Citraten in verdünntem Weingeist nicht ganz unlöslich ist. Zu gleichen Resultaten führte auch eine andere Bestimmungsmethode der Wein- und Citronensäure. (Pharm. Journ. Transact, III. Ser. No. 959, p. 380.)

Die Wurzel von Dioscorea villosa, in Amerika unter den Volksnamen "wild yam root", "colis root" und "rheumatism root" bekannt, ist daselbst lange Zeit hindurch bei Gallensteinkolik angewendet worden. Es wurden einige Präparate daraus bereitet, welche die harzigen Stoffe der Wurzel, "Dioscorein" genannt, enthielten; über das eigentlich wirksame Prinzip der Wurzel war aber bis jetzt noch nichts bestimmtes bekannt. Mr. W. Ch. Kalteyer hat nun die Wurzel nach dem Dragendorff'schen Verfahren untersucht und dabei beträchtliche Mengen eines Körpers gefunden, der die Eigenschaften des Saponins, besonders dessen scharfen, charakteristischen Geschmack, besitzt. Es gelang aber nicht, das Saponin oder einen diesem Körper ähnlichen Stoff in krystallisiertem Zustand darzustellen. (Americ. Journ. of Pharm., Nov., p. 554.)

Piperidin im Pfeffer. Über das Vorkommen eines stark alkalischen, flüchtigen Alkaloids im Pfeffer berichtet Dr. W. Johnstone; derselbe hält das fragliche Alkaloid für identisch mit Piperidin  $C_5H_{14}N$ , einem Zersetzungsprodukte des Piperins  $C_{17}H_{19}NO_3$ , welches entsteht, wenn letzteres mit Alkalien erhitzt wird. In schwarzem Pfeffer wurden 0,56 Proz., in langem Pfeffer 0,34 Proz. und in Pfefferrückständen, die hauptsächlich aus Hülsen bestanden, 0,74 Proz. Piperidin gefunden. In weißem Pfeffer wurde es auch, aber in kleineren Mengen, gefunden. Der größere Gehalt von Piperidin in den Schalen bedingt daher die größere Schärfe des schwarzen Pfeffers gegenüber dem weißen. (Chem. News No. 16, p. 235. durch Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 962, p. 426.)

Thos. F. Moody hat zehn Handelssorten von Benzoë untersucht und nach der Kalksalzsäuremethode 2,14, 3,20, 3,40, 3,50, 4,00, 5,02, 5,50. 9,05, 9,72 und 10,45 Proz. Benzoësäure gefunden. In jeder Sorte fand Moody Zimtsäure, welche er durch den mit Kaliumpermanganat auftretenden Bittermandelgeruch konstatierte. Moody stellte schliefslich fest, ohne jedoch analytische Daten hierfür zu geben, daß die mit vielen weißen Mandeln durchsetzte Benzoë weniger Benzoësäure liefere, als braune Benzoësorten. (Amer. Journ. of Pharm., Dec. 1888, No. 12.)

Fr. G. Mumma gibt Vorschriften zur Bereitung von Calendulapräparaten, von welchen wir den als antiseptisches Verbandmaterial dienenden Calendula-Lint, die aus Blättern oder Blüten zu bereitende Calendulatinktur, ferner ein Glycerinum Calendulae, und endlich das aus einer Mischung von 70 Teilen Olivenöl und 30 Teilen Extr. fluid. Calendulae bestehende Ol. Calendulae, Healing-Oil genannt, erwähnen wollen. (Amer. Journ of Pharm., Dec. 1888, No. 12.)

Im Berichte des Regierungsbotanikers der Nilghiris für das Jahr 1887/88 finden wir einige interessante Daten über Medizinalpflanzen,

welche hier Platz finden mögen.

In Bezug auf Akklimatisation und Kultur der Ipecacuanha, von welcher zur Zeit an 4000 Pflanzen vorhanden sind, sind befriedigende Fortschritte zu verzeichnen. Gedruckte Anleitungen zur Kultur und Verbreitung der Ipecacuanha wurden verteilt und ist beabsichtigt, gegen 2000 Pflanzen gratis an Private abzugeben. Der lufttrockene Stengel und die Wurzel von Naregamia alata oder Goa-Ipecacuanha dienten als Objekte zu therapeutischen Versuchen durch den Generalarzt Bidie, welcher berichtet, daß die Resultate zufriedenstellende waren und die Droge bei milden Fällen von Dysenterie als Substitut der echten Ipecacuanha empfiehlt. Eine Anzahl von Naregemiapflanzen wurde zur Feststellung der Bedingungen des Wachstums kultiviert. Ferner wurden

im botanischen Garten zu Dodabetta 5000 bis 6000 Jalappenknollen und mehrere tausend Stecklinge gesetzt, doch wird man vor 1889 oder 1890 keine Ernte erwarten dürfen. Zum Schlusse wird noch berichtet, daß eine unter dem Namen Michelia Nilagarica auf den Londoner Markt gesandte Quantität von Rinde nicht von dem genannten Baume, sondern von Gondonia obtusa und Cinnamomum Wigthii abstammt. (Pharm. Journ. et Transact., Dec. 1888, No. 964.)

Wm. C. Müntzer prüfte vier amerikanische Handelssorten von Extractum Glycyrrhizae, wobei die wässerige Lösung, mit  $\rm H_2SO_4$  gefällt, Roh-Glycyrrhizin lieferte, welches durch Auflösen in verdünntem Ammoniak und Fällung mit Säure gereinigt wurde und als Reines Glycyrrhizin in der Tabelle figurirt. Der in Wasser unlösliche Teil des Extraktes wurde mit Ammoniak behandelt und hieraus wie oben Rohund Rein-Glycyrrhizin gewonnen:

| No. | Kaltes, destilliertes<br>Wasser |         | Löslicher Teil<br>an Glycyrrhizin |      | Unlöslicher Theil<br>an Glycyrrhizin |      | Summe<br>des<br>reinen |
|-----|---------------------------------|---------|-----------------------------------|------|--------------------------------------|------|------------------------|
| l   | unlöslich                       | löslich | roh                               | rein | roh                                  | rein | Glycyrr-<br>hizines    |
| 1   | 27,70                           | 72,30   | 11,65                             | 8,70 | 1,47                                 | 1,04 | 9,74                   |
| 2   | 26,86                           | 73,14   | 4,18                              | 2,57 | 5,35                                 | 4,20 | 6,77                   |
| 3   | 24,15                           | 75,85   | 6,93                              | 5.95 | 1,54                                 | 1,10 | 7,05                   |
| 4   | 47,29                           | 52,71   | 7,40                              | 2,64 | 2,03                                 | 1,50 | 4,14                   |

Da die Löslichkeit keine Schlüsse auf die Reinheit eines Süfsholzextraktes ziehen läfst, so schlägt der Autor folgende Methode zur Prüfung desselben vor: 10 g grobgepulverten Extraktes werden mit einer Mischung von 190 g Wasser und 10 g Ammoniakliquor zwei Stunden maceriert, dann nach dem Absetzen filtriert und mit ca. 100 g Wasser der Inhalt des Filters nachgespült, bis die Farbe der abtropfenden Flüssigkeit nicht mehr braun ist. Hierauf wird das Filtrat mit verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert und nach einstündigem Stehen abfiltriert; der gesammelte Niederschlag wird in 5 proz. Ammoniak aufgelöst und wieder mit Säure gefällt. Nach einstündigem Stehen wird wieder filtriert und das auf dem Filter gesammelte Rein-Glycyrrhizin so lange gewaschen, bis die abtropfende Flüssigkeit mit BaCl<sub>2</sub> nicht mehr auf H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reagiert. Das Glycyrrhizin wird bei 100° C. gewogen und getrocknet. Das Gewicht mit 10 multipliziert, ergibt den Prozentgehalt des Extraktes an reinem Glycyrrhizin. (Amer. Journ. of Pharm., Dec. 1888, No. 12.)

L. R.

## C. Bücherschau.

Den jüngst besprochenen beiden Lieferungen von Prof. A. Engler und K. Prantl's natürlichen Pflanzenfamilien nebst ihren Gattungen und wichtigeren Arten sind bereits die 24. (III. Teil, 3. Abteil.,

Bogen 1 bis 3) und 25. (H. Teil, 6. Abteil., Bogen 10 bis 12) gefolgt. Die erstere behandelt ausschliefslich die große Familie der Rosaceae (W. A. Focke-Bremen). Nach Angabe der betreffenden Litteratur werden zunächst die Merkmale eingehend erörtert, Vegetationsorgane, anatomischen Verhältnisse und die in sehr verschiedener Weise entwickelten Blütenstände - Blütenbau, Kelch, Blumenblätter, Staubgefäße. Früchte und Samen - beschrieben. Weiter werden die geographische Verbreitung, die sich fast über die ganze Erde erstreckt, der Nutzen und die volkswirtschaftliche Bedeutung hervorgehoben, welche durch die genießbaren Früchte zahlreicher Arten dieser Familie, der die wertvollsten Obstsorten der gemäßigten Zone angehören, bedingt wird. Auch umfasst dieselbe eine große Anzahl unserer beliebtesten Zierpflanzen. über die bei Beschreibung der Unterfamilien weitere Auskunft gegeben Die auf mancherlei Schwierigkeiten stoßende Einteilung der Familie und Gruppierung derselben, auf die besonders hingewiesen wird, ist hauptsächlich auf die Zahl und Stellung der Fruchtblätter begründet. Verfasser unterscheidet nach eingehender Begründung nachstehende Unterfamilien: I. Spiroideae - hierher die Gattungen Spiraea und Quillaja —, II. Pomoideae, III. Rosoideae — Potentilla, Rubus, Rosa etc. —, IV. Neuradoideae, V. Prunoideae und VI. Chrysobalaninae. Bei der Besprechung der Pomoideae mit den für uns wichtigen Gattungen Cydonia, Pyrus, Mespilus unterstützen zahlreiche Blüten und Früchte repräsentierende Einzelbilder den Text. Aus der III. Gruppe, den Rosoideae, sind als Nutzpflanzen Hagenia (Kousso), Fragaria und Rubus hervorgehoben, von denen die letztere Gattung, mit Ausnahme der heißesten Gegenden, über die ganze Erde verbreitet und in den Wäldern der nördlichen gemäßigten Zone und in den Hochgebirgen des tropischen Amerika am reichsten entwickelt ist. Unterschieden werden A. krautartige Arten mit aus unterirdischen oder dem Boden angepressten Achsen entspringenden blühenden Sprossen und B. strauchartige, bei denen diese aus verholzenden 2- bis mehrjährigen Stämmen entspringen. Die Lieferung schließt ab mit der Charakterisierung der Gattung Rosa Tourn, und deren Einteilung in Untergattungen und Sektionen.

In der 25. Lieferung wird die Beschreibung der Orchidiaceae von E. Pfitzer fortgesetzt. Die unter 204 bis 327 aufgeführten, bezüglich ihres Artenreichtums sehr verschiedenen, Gattungen werden nach Sektionen gegliedert, besprochen und durch 183 Einzelbilder in 63 Figuren habitus und Organe zur Anschauung gebracht. Sie gehören sämtlich den überseeischen Ländern an, verschiedene Gattungen wie Cattleya, Stanhopia, Cymbidium, Dendrobium, Maxillaria etc., werden wegen ihrer prachtvollen, herrlich gezeichneten und geformten Blüten

mit besonderer Vorliebe in unseren Warmhäusern kultiviert.

Jena.

Bertram.

Die Gaea, Natur und Leben, Centralorgan zur Verbreitung naturwissenschaftlicher und geographischer Kenntnisse, herausgegeben von Dr. H. Klein, Verlag von E. H. Meyer-Leipzig, hat ihren 25. Jahrgang eröffnet und bereits die ersten beiden Hefte verteilt. Sie leitet denselben mit einem "zur Jubelfeier der Gaea" betitelten Aufsatz ein, in dem sie über ihre fast 25 jährige Arbeit im Dienste der Naturwissenschaften einen Rückblick gibt. In demselben wird zunächst aller der Mitarbeiter ehrend gedacht, denen es nicht vergönnt, den Jubeltag zu erleben, darunter Namen vom besten Klange. Weiter wird hingewiesen auf die gewaltigen Fortschritte, welche mehrere Zweige der Naturwissenschaften — Astronomie, Meteorologie, Geologie, Physik, Anthropologie etc., innerhalb der Zeit aufzuweisen und in welchem Maße die Erforschung der Natur-

gesetze und die Benutzung der Naturkräfte auf die Gestaltung des Lebens eingewirkt, dasselbe gefördert und gehoben haben.

P. 7 berichtet Herausgeber über die letzten Beobachtungen des Mars. welche der Direktor der Sternwarte zu Nizza an dem großen Fernrohr daselbst angestellt hat. In einem weiteren Aufsatze, "die modernen Wegweiser über den Nordatlantic" betitelt, erörtert Kapitän Ihnken zunächst die großartige Entwickelung, welche die Schifffahrt durch die verallgemeinerte Anwendung und Nutzbarmachung des Dampfes erfahren, gedenkt aber auch der hohen Anforderungen, welche an Schiff und Schiffsfahrer gestellt werden müssen unter Hinblick auf die Gefahren, die denselben auf hoher See entgegenstehen. Als solche werden neben den feststehenden Gefahren, Sandbänken, Riffen etc., die beständig ihren Ort wechselnden Wracks, Eisberge etc. bezeichnet. Um diese auch bei Nebel und in dunkler Nacht zu vermeiden, haben die Amerikaner neben den bisher gebräuchlichen Seekarten durch sogenannte Lotsenkarten eine größere Sicherheit in der Schifffahrt über den Nordatlantic angestrebt und auch erreicht. Diese in Washington ausgegebenen Karten, an deren Vervollständigung auch der deutsche Seemann in hervorragendem Masse beteiligt, werden näher erläutert. Obersorstrat Braun berichtet über die in den Steinkohlenlagern von St. Etienne aufgefundenen versteinerten und noch aufrecht stehenden Bäume und über die bezüglich ihrer Entstehung aufgestellten verschiedenen Theorien. Weiter folgt eine anthropo-geographische Studie über den Einfluss der Steppen und Wüsten auf ihre menschlichen Bewohner. Über das neue Schlafmittel "Sulfonal", das Ergebnis einer mit demselben an-gestellten Versuchsreihe, seine Anwendung, seine Vorzüge vor anderen gibt Dr. Weber Auskunft. In einer interessanten kulturhistorischen Skizze behandelt Dr. Ess die Färberei im Altertum. Die Herstellung der Farbstoffe, die alle der Tier- und Pflanzenwelt entstammten, und diese selbst werden der Reihe nach beschrieben, auch das Färben und die dabei vorgenommenen einzelnen Manipulationen erörtert. Als Schluss der Aufsätze folgt dann eine Schilderung der Palagruppe, eine im tirolisch-venetianischen Gebiete gelegenen Hochgebirgs- (Dolomiten-) Gruppe, die wegen ihrer wilden Schönheit und schwer zu besteigenden schroffen Gipfel, Zacken und Riffe das Interesse der Touristenwelt alljährlich mehr in Anspruch nimmt. Hierzu der Lichtdruck: San Martino di Castrozza.

Das II. Heft beginnt mit einer Abhandlung von H. Schaafhausen über die alten Völker Europas, über deren Wohnsitze und Wanderungen. Die nächste betrifft die "zweite Schingu-Expedition" durch die Herren Karl v. d. Steinen, Dr. Vogel und Dr. Ehrenstein im Jahre 1887, die dritte die Untersuchungen über das binnenländische Eis Grönlands und das Resultat, das sich aus denselben ergeben. P. 84 und 85 wird die Anlage der ausschliefslich zu wissenschaftlichen Studien bestimmten zoologischen Station unter Beifügung von drei Abbildungen beschrieben. Weiter bringt das Heft einen Aufsatz über Irrlichter - Auszug aus "Bericht des freien deutschen Hochstiftes" — von Dr. Rosenberger. Derselbe betrachtet die Existenz derselben noch als offene Frage. Ob es sich hier um die Phosphorescens verwesender oder lebender organischer Körper oder um Selbstentzündung brennbarer Gase handelt, harre noch der Entscheidung. P. 93 bis 107 werden Mitteilungen über phänologische Beobachtungen gemacht — aus der Zeitschrift für Forst- und Jagdwesen, von Prof. Müttrich —, zu denen die erste Anregung Karl von Linné (etwa 1750) gegeben. Auf der Versammlung der Naturforscher und Ärzte in Wien wurde eine darauf bezügliche Instruktion festgestellt und 1857 veröffentlicht. In letzter Zeit haben namentlich Dr. Ihne und

Prof. Dr. Hoffmann-Gießen sich für diesen Zweig des Wissens interessiert und zu Beobachtungen aufgefordert, deren Wert noch sich steigert, wenn dieselben gleichzeitig mit solchen über Feuchtigkeit und Temperatur in Beziehung gebracht werden. Abhandlungen über die große Bedeutung der Photographie für astronomische Untersuchungen, den Einfluß der Anästhetiker auf die Pflanzen schließen den Hauptteil der Zeitschrift ab. Wie bei den früheren Jahrgängen, folgen dann der astronomische Monatskalender, Berichte über neue naturwissenschaftliche Beobachtungen und Litteratur.

Beide Hefte zeugen von dem Bemühen des Herausgebers, die sich für naturwissenschaftliche und geographische Fortschritte interessierende Laienwelt auf dem Laufenden zu erhalten. Die verdiente Anerkennung

wird ihm nicht versagt werden.

Jena. Bertram.

Die Geschichte der Erde von G. A. Rofsmäßler, 4. Auflage. Vollständig umgearbeitet, mit neuen Illustrationen versehen und auf den Stand des heutigen Wissens gebracht von Dr. Th. Engel. Stuttgart,

Verlag von Otto Weisert. 1887.

Von vorliegendem populären Werke ist die letzte Lieferung ausgegeben. Die erste Seite derselben handelt noch von den Trachytgesteinen und diesen folgt dann die Besprechung der beträchtliche Berge und Gebirge — Böhmen, Hessen, Westerwald und Rhön — bildenden Basaltformation. Hieran schließt sich eine Zusammenstellung der zehn wichtigsten europäischen Eruptivbildungen aus der Tertiärzeit: der Basalt-, Trachyt- und Phonolithkuppen der Eifel, das herrliche Siebengebirge mit seinen Kuppen und Kegeln, darunter der Drachenfels und der Roderberg hinter dem Basaltfelsen von Rolandseck, der Westerwald und die Rhön, der Habichtswald mit dem Meissner etc. Gleich bekannt sind die vulkanischen Berggebiete in Frankreich, Grönland, in den Anden etc. P. 420 bis 444 folgt dann die Besprechung des Diluviums und Alluviums, der Neuzeit der Erde, und werden alle in das Gebiet fallenden Erscheinungen eingehend erörtert. Die Eis- und Gletscherzeit mit ihren erratischen Blöcken, die verschiedenen, große Mengen von Knochen, teils ausgestorbener — Höhlenbär, Mammut, Riesenhirsch etc. —, teils noch lebender Tiergattungen, auch gemischt mit menschlichen Gebeinen und Gerätschaften, bergenden Höhlen werden ausführlich beschrieben. Über die zur Eiszeit lebende Tier- und Pflanzenwelt ist auf P. 431 bis 441 das Wichtigste und Wissenswerteste gegeben. Schöne Holzschnitte bieten ein anschauliches Bild verschiedener Tiergattungen. Die letzte und interessanteste Frage betrifft das Auftreten des Menschen, seine Abstammung, seine einstige Körperbeschaffenheit, seinen Ursitz etc. Verfasser geht dann zum Alluvium, d. h. zur Gegenwart, über und verweist bezüglich der sich unausgesetzt auf unserem Planeten abspielenden vulkanischen und neptunistischen Erscheinungen auf das in den früheren Lieferungen hierüber Gesagte. Mit einem kurzen Ausblick auf die Zukunft der Erde, die nach dem heutigen Stande der Naturwissenschaften als keine erfreuliche bezeichnet wird, schliefst das Werk ab. Ein vollständiges Register und Inhaltsverzeichnis erleichtert das Aufsuchen bestimmter Kapitel. Der Lieferung ist eine schöne geologische Übersichtskarte von Deutschland beigegeben.

Wenn man die großen Errungenschaften und Fortschritte erwägt, welche jeder einzelne Zweig der Naturwissenschaften, auch die Geologie, in dem letzten Jahrzehnt zu verzeichnen hat, so muß man es der Verlagshandlung und dem Herrn Verfasser Dank wissen, daß "die Geschichte der Erde" von dem beliebten, populären Roßmäßler in einer den der-

zeitigen Ansprüchen genügenden Neubearbeitung erschienen ist. Möge derselben eine gleich freundliche und verdiente Aufnahme zu Teil werden.

Jena.

Bertram.

Die alte und die neue Weltanschauung. Studien über die Rätsel der Welt und des Lebens von Carus Sterne. Mit zahlreichen Textabbildungen, Porträts und Tafeln. Stuttgart, Verlag von Otto Weisert. Zur Besprechung sind die Lieferungen 3 bis 8 eingegangen. In der dritten wird unter der Überschrift: "Don Francis Bacon bis Newton" über die Fortschritte berichtet, welche die modernen Naturwissenschaften in diesem Zeitraume aufzuweisen haben, auf die Entdeckungen und Arbeiten hingewiesen, zu denen die Schriften Bacon's die Anregung gegeben und dabei der hierbei beteiligten Gelehrten — Kopernikus, Galilei, Keppler, Cartesius, Leibniz etc. — gedacht. Das nächste Kapitel handelt von "den Anfängen der Tier- und Pflanzen-Geographie". Die Entdeckung von Amerika und der Reichtum der dort auftretenden bisher unbekannten Tiere und Pflanzen, über deren Erschaffung und Verbreitung neue Theorien aufgestellt wurden, übte auf die herkömmliche Weltanschauung einen mächtigen Eindruck, und die Noahsage wie die ganze Bibelauslegung erfuhren eine ganz verschiedene Beurteilung und Besprechung. Die wichtigste Frage, die sich an die Entdeckung Amerikas anknüpfte, war natürlich die nach der Herkunft der dortigen Menschen. In der vierten Lieferung wird "die Lehre von der freiwilligen Entstehung der Naturwesen" besprochen. Der Entwickelungsgang, den dieselbe von der Platonisch-Aristotelischen Epoche bis zur Neuzeit genommen, wird in fesselnder Weise geschildert und dabei der bedeutenderen hierbei beteiligten Gelehrten gedacht. In einem weiteren Abschnitt wird "der Streit um die Entstehung der Vögel", jedenfalls eines der interessanten Kapitel aus der Entwickelungsgeschichte, behandelt (p. 162 bis 184). Für die Behauptung, daß das Fleisch der Vierfüßer von dem der Vögel unterschieden, daß letztere zu den Fischen zu rechnen (und als Fastenspeise zu betrachten), wird der älteste Erklärer des Schöpfungswerkes, die Bibel, herangezogen, da Gott am fünften Tage den Ge-wässern befohlen habe, die Fische und Vögel, die unter dem Himmel fliegen, hervorzubringen. Die abweichenden Ansichten über die Entstehungsweise der Vögel, die Zugehörigkeit derselben, namentlich der Wasservögel, werden darauf in ihrem Verlaufe geschildert. Hieran schließt sich eine Abhandlung über "der Erdball und seine Versteinerungen". Dieselbe berichtet zunächst über die von den alten Philosophen aufgestellten Theorien bezüglich der Entstehung der Erde und der in ihrem Inneren aufgefundenen Tier- und Pflanzenreste, geht dann über zu den Ansichten der jüngeren Schriftsteller des Altertums - Pythagoras, Strabo, Plinius etc. - und macht uns bekannt mit einer Reihe von Wundergeschichten, die im Mittelalter und noch späterhin gläubige Aufnahme fanden. Der nächste Abschnitt — Lieferung 5 — betrifft "die Herrschaft des Diluviums". Erst mit Beginn des 16. Jahrhunderts erhielt die Ansicht Geltung, dass die Versteinerungen als Überreste einer großen Flut zu betrachten seien, und wurde ihnen somit ihr ehemaliges Leben zugestanden. Verfasser behandelt zunächst die Sintflut-Katastrophe und erörtert die Ansichten einer Reihe von namhaften Gelehrten, bezüglich deren Entstehung, Verlauf und Folgen. Ein weiteres Kapitel handelt von der "Bastardtheorie". Die große Zahl bisher fremder Tiere und Pflanzen, die nach der Entdeckung Amerikas bekannt wurden, machte den Bibelauslegern große Sorge. Die Frage, wie sie alle in der Arche Noah's unterbringen, ernähren etc., hat die derzeitigen Gelehrten schwer bedrückt. Erst die Theorie des berühmten Sir Walter Raleigh von der Bastardierung und Ausartung machte den beklemmten Herzen Luft. Verfasser kommt auf die hierüber im Altertum herrschenden Ansichten, das Verhalten der Kirchenväter zu dieser Frage und die berühmten Arbeiten von Linné in betreff der Geschlechtlichkeit der Pflanzen und künstlichen Bastardierung. In ähnlicher Weise werden dann in besonderen Kapiteln noch behandelt zunächst "die Katastrophenlehre", die Lehre von der Weltvernichtung der Alten, die bis in die Neuzeit hineinreicht. Der durch die Forscher später fest begrenzte Begriff von "Epochen der Erdbildung, von Erdrevolutionen" wird erläutert und dabei auf die Fortschritte der Geologie hingewiesen. In gleich anregender und belehrender Weise wird in der siebenten und achten Lieferung "die Lehre von der großen Stufenleiter in der Natur, die Frage bezüglich der Beständigkeit oder Veränderlichkeit der Arten und der Ursprung der Sprache" behandelt.

Jena. Bertram.

Physiologie oder die Lehre von den Lebensvorgängen im menschlichen und tierischen Körper. Populär dargestellt von Dr. Rahmer. Mit zahlreichen Farbendrucktafeln und Holzschnitten. Stuttgart, Verlag von Otto Weisert. 1887. Vollständig in 10 Lieferungen à 50 Pfg.

von Otto Weisert. 1887. Vollständig in 10 Lieferungen à 50 Pfg.
Seit Besprechung der ersten 4 Lieferungen, die sich mit den
Nahrungsmitteln, dem Ernährungsprozefs, der Aufsaugung (Absorption und Resorption), dem Blut und Blutkreislauf beschäftigen, ist das Werk in weiteren 6 Lieferungen zu Ende geführt. In der 5. ist zunächst von der Atmung und dem Mechanismus derselben, der Atmungsluft, den verschiedenen Gasarten und ihren Wirkungen auf den Organismus die Rede. Die nächste behandelt die Nieren und die Hautabsonderung, die Chemie des Harns und des Schweißes und schließt mit Betrachtungen über die Milz und die außerhalb des Kehlkopfs liegende Schilddrüse, wie deren Anschwellung (Kropf). In der 6. Lieferung wird die Physiologie des Kraftwechsels und die unter diesem Einfluß erzeugte tierische Wärme erörtert und dabei aller der Momente gedacht, die bezüglich deren Regulierung in Betracht kommen. Die Lehre von der Bewegung (Physiologie der Muskeln) – Stehen, Gehen, Laufen, Springen etc. –, von der Stimme und Sprache, dem Bau und der Einrichtung des stimmerzeugenden Apparats, alles durch zahlreiche Holzschnitte erläutert, nimmt den Rest dieser und auch einen großen Teil der nächsten Lieferung in Anspruch. Darauf folgt die Physiologie der Nerven und der nervösen Centralorgane (Gehirn und Rückenmark); Baueigenschaften und die verschiedenen Funktionen werden unter Hinweisung auf die zahlreich beigegebenen Abbildungen erörtert. Hieran schließt sich eine Besprechung der Sinneswerkzeuge - Tastsinn und die Allgemeinempfindung (Druck-, Temperatur-, Ortssinn), Geruchs-, Geschmacks-, Gehör- und Gesichtssinn —. Bei den letzten vier werden die einzelnen beteiligten Organe namhaft gemacht und die Vorgänge erklärt. Dem Schlussheft ist ein Namen- und Sachregister, ein Verzeichnis des Inhalts und der Illustrationen angefügt.

In der vorliegenden Arbeit hat der Herr Verfasser dem gebildeten Laien die Hauptsätze der physiologischen Forschung in verständlicher Sprache vorgeführt, ihn mit den komplizierten Funktionen der verschiedenen Organe bekannt zu machen und ihn dadurch zu befühigen gesucht, eine Reihe wichtiger Fragen aus der praktischen Medizin richtiger zu beurtheilen, das Interesse für diesen wichtigen Zweig der Naturwissen-

schaft anzuregen und zu fördern.

Möge derselben der Erfolg nicht fehlen. Jena.

Bertram.

# Kreosot aus Buchenholzteer Ph. G. II. Guajakol, absolut rein, spez. Gewicht 1,117 bei 15° Cels.

Marke: Hartmann & Hauers.



Marke: Hartmann & Hauers.

Zu beziehen durch die Medizinal-Drogisten Deutschlands.

# Präparate der Firma J. Paul Liebe in Dresden:

12 mal prämiirt — etablirt 1864 (fabrikmässig umgest. 1866).

### iebe's Walz-Lächtes Extract

- a) CONCENTITIES, in bekannter unübertroffener Qualität,
- b) mit activer Diastase.
- M.-E.-Pulver, schaumig porös, hoch-aromatisch, mit intensiver Schleimlösungskraft.
- M.-E.-Bollbolls, durchsichtig und haltbar, in Dosen wie Beuteln gleich beliebt.
- M.-E.-Verbindingen: mit Chinin, Eisen, Hopfen, Jod, Kalk, Leberthran, Pancreatin, Papayotin, Pepsin, Lipanin u.s.w.

Nahrungsmittel in löslicher Form: Liebe-Liebig's Suppenextract.

Legiminose in löslicher Form, als:
1. lösliches PflanzeneiweissSuppenmehl, 1879 in Sydney
mit I. Preise bedacht.

Leguminosen-Chocolade und Cacao, hochfeine Diäten.

Pensillweill, schnellwirkende, daher bevorzugte Essenz aus Kalbsmagensaft, mit Cabinetwein.

Sagradaweill, Fluidextract der entbitterten Cascara sagrada mittelst Dessertweins, in Stärke frischer Droge entsprechend, ein reizlos wirkendes Abführmittel, das in kleineren Dosen die Verdauung regelt.

Bezug durch die Drogerien en gros oder ab Fabrik.

#### [3] Einwickelpapiere,

eleg. Farben, 5 Ko. frei M 5. Oberwesel a. Rh. Fr. Reusch. Rhein- und Moselweine, eigenes Wachstum.

Extr. Filicis Ph. G. II.

Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders.

Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a/Harz. [11]

### Wo herrscht Keuchhusten?



## Warmbrunn, Quilitz & Co.

NARMBRUNN, QUILIZACO

40. Rosenthalerstrasse 40.

BERLIN, C. Near!

Gährungs-Saccharometer nach Einhorn, zur Bestimmung des Zuckers

Geaichte Gewichts-Alkoholometer nach der neuen Verordnung. Normal-Saccharometer zur Bestimmung des Quotienten in Syrup u. Melasse. Normal-Thermometer in Sätzen, von  $0-100^{1/2}$ ,  $100-200^{1/2}$ ,  $200-300^{1/2}$ ; jedes Instrument mit Eispunkt versehen und von der Physikal. techn. Reichsanstalt geprüft und gestempelt.

# Prof. Sommerbrodt's Kreosotcapse

Engros.

gegen Lungentuberkulose empfohlen.

Export.

Capsulae gelatinosae elasticae et durae

## Perles gelatineuses

### Berliner Capsules-Fabrik,

Berlin C., Spandauerstr. 76.

Älteste deutsche Capsules-Fabrik,

gegründet 1835.

Melbourne — Barcelona — Brüssel. Ausstellungen 1888:

Einband-Decken

Zum

Archiv der Pharmacie
für 1888

ganz in der bisherigen Ausführung. Kaliko-Decken mit vorgedrucktem Titel und Rückentitel in Goldschrift. können gegen Einsendung von 70 Pf. in Briefmarken franko bezogen werden von dem

Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins,
BERLIN SW. 12, Zimmerstrasse 3/4.

Seite

# ARCHIV DER PHARMACIE.

### Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XVI. Jahrgang, Bd. 227, Hft. 5. (3. Reihe, Bd. 27, Hft. 5.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin. Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

# Inhalt: A. Originalmitteilungen.

| Karl Fritsch, Beiträge zur chem. Kenntnis einiger Basidiomyceten Arbeiten der Pharmakopöe-Kommission des Deutschen Apotheker- Vereins |  |  |  |  |  |  |  |
|---|--|--|--|--|--|--|--|
| B. Monat  | spericht.  |  |  |  |  |  |  |
| Seite   | Seit   |  |  |  |  |  |  |
| Bromäthyl und Bromäthylen   | John Rabenau, 4 Handelssorten von Guajac-Harz 234 Der Citronenbaum in Florida 234 Holmes, Massoi-Rinde 234 Prof. Trimble, Some Indian food plants 235 Forsteronia floribunda und Copaifera Gorshiana 235 H. Rusby, Blüten von Mutisia viciaefolia Cav 235 David Hooper, Calophyllum Inophyllum 235 Dougall, Proben von schwefl. Säure 236 Beständigkeit der Anilintinte 236 A. Gibson, Kuhmilch und die durch dieselbe drohenden Gefahren 236 Ralph Stockmann, Physiologische Wirkung v. Borneol 237 |  |  |  |  |  |  |
| Howard T. Painter, Praparate  | Hinkel, Uber Antipyrin 237   |  |  |  |  |  |  |
| aus Pycnanthemum linifolium   | Obalinski, Eine neue Methode   |  |  |  |  |  |  |
| Pursh   | gemischter Narkosis 238  |  |  |  |  |  |  |

| Worall, Vergiftung d. Hyoscinhydrobromid | Dr. de Viti Demarco, Acid.<br>tannicum bei Phthisis<br>E. Hardy u. N. Gallois, Üb. | 240   |
|--|--|-------|
| C. Bü                                    | cherschau.   | Seite |
| Kurze Anleitung zur qualitat, Ana        | dyse. Bearbeitet von Dr. Ludwig  |       |

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2-3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 46.

Medikus, a. o. Professor an der Universität Würzburg ..... 240

Alle Beiträge für das "Archiv" sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstraße No. 3/4. einzusenden.

### Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des "Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

#### Kreosot aus Buchenholzteer Ph. G. II. Guajakol, absolut rein, spez. Gewicht 1,117 bei 15° Cels.





Marke: Hartmann & Hauers.

Zu beziehen durch die Medizinal-Drogisten Deutschlands.

### Bach & Riedel,

BERLIN S., Alexandrinenstr. 57.

Emailleschmelzerei u. Schriftmalerei. FABRIK und LAGER

pharmaceut., chemischer, physikalischer Apparate, Geräthschaften u. Gefässe.

Vollständige Einrichtungen für Apotheken u. Laboratorien.

Ergänzung einzelner Standgefässe nach Muster. Medicinglas in sauberer Arbeit.

Reelle Bedienung. - Solide Preise. -

# ARCHIV DER PHARMACIE.

27. Band, 5. Heft.

### A. Originalmitteilungen.

Mitteilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und pharmaceutischen Institut zu Erlangen.

# 12. Beiträge zur chemischen Kenntnis einiger Basidiomyceten.

Von Karl Fritsch.

Die ersten Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Pilze verdanken wir Braconnot¹ aus den Jahren 1811 bis 1813. Derselbe nahm in den Pilzen eine eigentümliche, von der Cellulose höherer Pflanzen verschiedene Substanz an, die er Fungin nannte. Nachdem Payne² die Identität derselben mit der gewöhnlichen Cellulose behauptet hatte, nahmen Fremy und Urbain³ im Gewebe der Pilze das Vorhandensein beträchtlicher Mengen von Metacellulose an, einer Substanz, die sich von der gewöhnlichen Cellulose durch ihre Unlöslichkeit in ammoniakalischer Kupferlösung unterscheidet, sich jedoch in Salpetersäure und Hypochloriten löst.

Zwei von Braconnot aus den Pilzen isolierte und von ihm als Pilzsäure und Boletussäure bezeichnete Körper wurden von späteren Forschern als Äpfelsäure und Fumarsäure erkannt.

Dessaignes<sup>4</sup> fand im Boletus pseudoignarius Citronensäure und Äpfelsäure, Lefort<sup>5</sup> dieselben Säuren in Tuber cibarium, Gobley<sup>6</sup> und Lefort<sup>7</sup> wiesen außerdem im Agaricus campestris Fumarsäure und

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Annales de chim. 79, p. 267; 80, p. 273; 84, p. 257.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Ebenda 85, p. 5.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Compt. rend. 93, p. 926.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Ebenda 37, p. 782.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Journ. d. Pharm. et de Chim. 31, p. 440.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Gaz. med. de Paris 1856, 6.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. 19, p. 190.

Bolley<sup>1</sup> ebendieselbe im Agaricus piperatus, sowie Oxalsäure in Clavaria flora nach. Propionsäure wurde von Bornträger<sup>2</sup> im Agaricus muscarius entdeckt.

Biltz untersuchte 1825 den Elaphomyces granulatus, später auch Böttcher<sup>3</sup>, welcher darin einen als Schwammzucker bezeichneten Körper in großen Mengen fand. Rochleder erkannte denselben als Mannit, welchen auch Ludwig und Busse<sup>4</sup> fanden und Mykose nannten. Die von Biltz mit Gummi bezeichnete Substanz nannten die letzteren Mykogummi und den Inulin benannten Körper Mykoinulin. Inulin fand auch Hackenberger<sup>5</sup> im Boletus edulis. Von Marmé wurde in Lactarius piperatus und Clavaria crocea Inosit nachgewiesen.

Münz fand im Agaricus muscarius bis zu 10 Proz. Trehalose, im Agaricus campestris Mannit und beide Zuckerarten in noch vielen anderen Pilzen. Der Mannit wurde späterhin wiederholt, und zwar in sehr reichlichen Mengen, nachgewiesen, so von Thörner<sup>6</sup> im Agaricus integer; Bissinger<sup>7</sup> bestätigte sein Vorkommen in Elaphomyces granulatus. Ersterer fand daneben einen der Essigsäurereihe angehörenden Körper der Formel  $C_{15}H_{30}O_2$ , welchen letzterer als identisch mit einer von ihm aus dem Fett des Lactarius piperatus gewonnenen Säure erkannte. Bissinger wies ferner Buttersäure und Glycerin in demselben Pilze nach und isolierte einen Körper der Formel  $C_{14}H_{30}O$ .

Häufig ist Polyporus officinalis zum Gegenstand der Untersuchung geworden. Neben einer Abhandlung von Harz<sup>8</sup> über das darin enthaltene Harz sind es die Arbeiten von Fleury,<sup>9</sup> Masing,<sup>10</sup> Jahns<sup>11</sup> und besonders von Schmieder,<sup>12</sup> die hauptsächliches Interesse verdienen. Letzterer lieferte eine umfassende Analyse der Bestandtteile dieses Pilzes und berichtigte die früheren Arbeiten. Er isolierte aus

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Annalen d. Chemie u. Physik 86, p. 44.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> N. Jahresber. d. Pharm. 8, p. 222.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Beitr. zur Chemie u. Physik 44, p. 123.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Archiv d. Pharm. 189, p. 24.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Naturhist, Skizzen über d. Pilze. Böhm.-Leipa 1867.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Berl. Ber. 12, p. 1635.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Archiv d. Pharm. 221, p. 321.

<sup>8</sup> Bull. de la Soc. Imper. des Natural. d. Moscou 1868.

<sup>9</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. 4. p. 10, 202.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Archiv d. Pharm. 5. R. B. 6, p. 111.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> Ebenda 221, p. 260.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> Ebenda 224, p. 642.

dem Lärchenschwamm Agarikol, Cholesterin, Cetylalkohol, zwei feste Kohlenwasserstoffe, einen flüssigen aromatischen Alkohol, Fettsäuren. Harze, Glykose, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Gerbsäure und Oxalsäure.

Von hervorragendem Interesse sind von jeher die Giftstoffe der Pilze gewesen. Schmiedeberg und Harnack1 gelang es, das giftige Prinzip aus dem Agaricus muscarius, das "Muscarin", darzustellen und als ein Oxycholin zu charakterisieren.

Loesecke2 fand in Agaricus oreades Blausäure, welche sich erst beim Liegen des Pilzes an der Luft nach einer gewissen Zeit bildet. Pon fick 3 konstatierte auf Grund physiologischer Untersuchungen die Giftigkeit der Helvella esculenta infolge eines Gehaltes an sogenanntem Blutgift. Zu denselben Resultaten gelangten Boehm<sup>4</sup> und Kültz, welche aus ihren Untersuchungen schlossen, dass in der Speisemorchel Cholin enthalten sei. Boehm<sup>5</sup> unterwarf den Boletus luridus und Agaricus pantherinus einer eingehenden Analyse, isolierte neben anderen Substanzen aus den beiden Pilzen nach denselben benannte Säuren, Cholin und eine in ihren Wirkungen mit Muscarin übereinstimmende giftige Base. Champion6 fand in einem unter dem Namen Fouh-ling im chinesischen Drogenhandel vorkommenden Pilze, Pachyma pinctorum, einen eigentümlichen Körper, welchen er Pachymose nannte und der nach seinen Untersuchungen ein stickstofffreies neutrales Glykosid zu sein scheint.

Über die in den Pilzen vorkommenden Farbstoffe sind unsere Kenntnisse sehr gering, so dass sich allgemeiner verbreitete, die Pilze charakterisierende Pigmente, ähnlich wie bei den Blütenpflanzen das Chlorophyll und dessen Modifikationen, zur Zeit nicht aufstellen lassen.

Mit einem Bestandteile, welcher in Boletus cyanescens und einigen anderen Pilzen vorkommt und welcher in Berührung mit Luft eine tief indigoblaue Farbe annimmt, hat Ludwig7 eine Reihe von Reaktionen angestellt, er vermochte jedoch nicht, das Chromogen zu isolieren. Thörner8 schied aus Agaricus atrotomentosus einen dunkelbraunen

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Archiv exper. Pathol. 6, p. 101.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Leipz. Apoth.-Zeit. 1871, p. 157.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Virchow's Archiv d. med. Centr.-Ztg.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Archiv d. Pharm. 224, p. 413.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Archiv f. exper. Pathol. u. Pharmacol. 19, p. 60.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Chem. Centralbl. 3. F., 4.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Archiv d. Pharm. 199, p. 107.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Berl. Ber. 11, p. 533, und 12, p. 1630.

krystallisierenden Farbstoff, den er als ein Methyldioxynaphtochinon konstatierte.

Nach de Bary sind die Farbstoffe der Pilze entweder an Fettkörper gebunden und dann Inhaltsbestandteile, oder sie sind den Membranen eingelagert. Bachmann1 nimmt dazu noch einen dritten Fall an, nämlich dass die Färbung von einem Exkret herrührt, das auf der Zellhaut abgelagert ist, wie bei dem Farbstoff des Agaricus atrotomentosus und des Agaricus armillatus. Er zeigt ferner, dass die Farbstoffe Inhaltsbestandteile sein können, ohne an Fette gebunden zu sein, wie bei Boletus scaber, weil dieselben mit Wasser ausziehbar sind. Derselbe fand aus einer Reihe von Untersuchungen 7 rote, 2 violette und 5 gelbe Pilzfarbstoffe, durch deren Kombination jedoch sich die Zahl der Färbungen bei den Pilzen noch mehr vergrößert, als bei den Blütenpflanzen. Während nun die roten und violetten Farbstoffe sich insgesamt von den entsprechenden Blütenpigmenten unterscheiden, zeigt der gelbe Farbstoff z. B. bei Peziza Übereinstimmung mit dem sogenannten Anthoxanthin und möglicherweise nach Hansen2 auch dessen Äthalioflavin mit dem Pigment der Dahliablüten, dem sogenannten Anthochlor.

Es herrscht von den essbaren Pilzen im allgemeinen die Ansicht, dass dieselben einen hohen Nährwert besitzen, da deren Trockensubstanz reich an Eiweisssubstanzen ist und verhältnismäßig große Mengen Phosphorsäure enthält. In Rücksicht auf den Nahrungswert hat u. a. Loesecke³ eine Reihe von Pilzen untersucht. Er hebt im Vergleich zu vielen vegetabilischen Nahrungsmitteln und verschiedenen Fleischsorten den hohen Wert der Pilze als Nahrungsmittel hervor. Auch von anderen sind die Pilze wegen ihres Reichtums an Stickstoffsubstanz und Nährsalzen wiederholt als Ersatz für Fleisch empfohlen worden.

Diese günstige Meinung hierüber ist, wie in den letzten Jahren bewiesen wurde, nicht ganz zutreffend. Es ist bei der Beurteilung des Nährwertes nicht allein die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung, sondern auch die Verdaulichkeit sowie andere Umstände sind dabei maßgebend. So hat Saltet<sup>4</sup> beim Champignon durch experimentelle Versuche nachgewiesen, daß die Ausnutzung desselben im menschlichen

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ber. d. d. bot. Ges. 4, p. 68, 1886.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Verhandl. d. phys.-med. Ges. Würzburg N. F. 18, p. 4.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Archiv d. Pharm. 209, p. 146.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Archiv f. Hygiene 1885, B. 3, p. 443.

Darme eine sehr ungünstige ist, und er vermutet dasselbe von anderen efsbaren Pilzen. Diese Vermutung bestätigte Stromer, 1 welcher, gleichzeitig mit den Versuchen Saltet's an Personen, einige künstliche Verdauungsversuche mit Boletus edulis durchführte und dadurch zu denselben Resultaten gelangte. Durch rationelle Vergleichung mit anderen Nahrungsmitteln unter Berücksichtigung des Wassergehaltes, welcher auch den getrockneten Pilzen beim Kochen zum großen Teil wieder zugeführt wird, und welcher den Gehalt an Eiweiß, das überdies relativ schwer verdaulich ist, bedeutend herabmindert, kommt er zu der Ansicht, daß den Pilzen der zugeschriebene hohe Nährwert allerdings nicht zukommt, dieselben jedoch als Ersatz der Gemüse die größte Beachtung verdienen.

Durch den Mangel an Chlorophyll, dessen Bildung für die übrigen Pflanzen so charakteristisch ist, und die dadurch bedingte Unmöglichkeit, Stürke zu erzeugen, einerseits und durch ihren anatomischen Bau andererseits weichen die Pilze in ihrer Ernährungsweise von allen übrigen Pflanzen wesentlich ab. Indem die Chlorophyllpflanzen von einfachen Verbindungen, von anorganischer Nahrung leben und ihr Protoplasma durch Zusammensetzung von Wasser, Kohlensäure und Ammoniak erzeugen, atmen sie Kohlensäure ein und Sauerstoff aus. Dagegen leben die Pilze, gleich den Tieren, von organischer Nahrung, von zusammengesetzten Kohlenstoffverbindungen, welche sie von anderen Organismen erhalten und zersetzen. Dabei atmen sie Sauerstoff ein und Kohlensäure aus. Es ist daher wiederholt von Botanikern und Zoologen<sup>2</sup> der Vorschlag gemacht worden, die Pilze ganz aus dem Pflanzenreiche zu entfernen und als ein besonderes Drittes zwischen Tierund Pflanzenreich aufzustellen.

Nun hat Errera<sup>3</sup> auf Grund mikrochemischer und makrochemischer Untersuchungen in einer Anzahl von Basidiomyceten und Mucorineen einen Körper gefunden, der bis jetzt nur im Organismus der Tiere angetroffen wurde, nämlich das Glykogen. Dasselbe bietet nach seinen Ausführungen bei den Pilzen das Analogon zur Stärke bei den höheren Pflanzen. Sollte das Vorkommen dieses Körpers in diesen niederen Organismen auch weiterhin noch Bestätigung finden, so wird dadurch der oben

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Archiv f. Hygiene, 1885.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Haeckel, Natürl. Schöpf.-Gesch. 1874, p. 415.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Mém. de l'Acad, roy, de Belg. 37, 1885.

ausgesprochene Satz, dass die Pilze mit den eigentlichen Pflanzen nicht zusammengestellt werden können, fernerhin gestützt.

In der vorliegenden Arbeit, zu welcher mich Herr Prof. Dr. Hilger veranlasste, habe ich zunächst die Mineralbestandteile folgender Pilze: Boletus edulis, Polysaccum pisocarpium und Cantharellus cibarius einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Von letzterer Pilzgattung geschah dies in Exemplaren dreier aufeinander folgender Entwickelungsstadien, um zu erfahren, ob das relative Alter der Pilze Unterschiede oder Regelmäßigkeiten an Gehalt der Mineralbestandteile erkennen lasse.

Neben diesen Untersuchungen war beabsichtigt, über die organischen Bestandteile derselben Pilzgattungen Aufschluß zu erhalten, speziell die Farbstoffe, Fette, über die vorhandenen Säuren, Kohlenhydrate u. s. w. Aufschluss zu erhalten. Die Resultate dieser Studien folgen im Nachstehenden.

#### Bestimmung der Mineralbestandteile und Trockensubstanz.

Wenn wir von einigen älteren, wenig zuverlässigen Angaben absehen, sind es hauptsächlich Kohlrausch, 1 Siegel, 2 Sokoloff3 und Lösecke4, denen wir mehrere Untersuchungen über die Mineralbestandteile der Pilze verdanken. Eine genaue Analyse der Asche von Lactarius piperatus führte Bissinger in seiner oben erwähnten Arbeit aus und bestimmte die Bestandteile des in Wasser löslichen und des in Wasser unlöslichen Teiles in getrennten Portionen. Schmieder gibt in seiner Arbeit über die chemischen Bestandteile des Polyporus officinalis eine Übersicht der Aschenbestandteile desselben.

Die Ausführung der Bestimmungen geschah, wie folgt: Aus dem Wasserverlust, welchen die frischen zunächst an der Luft und dann bei 1000 getrockneten Pilze erfuhren, wurde der Gehalt an Trockensubstanz bestimmt. Von dieser wurden 10 bis 15 g in einer Platinschale bei möglichst niederer Temperatur und in möglichst kurzer Zeit, bis die Kohle eben alle verbrannt und der Rückstand (infolge Mangangehaltes) grünlich geworden war, in der Muffel verascht. Die gewonnene Asche

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Kohlrausch, Dissertat. über einige essbare Pilze und ihren Nahrungswert. Göttingen 1867.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Siegel, Dissertat, über efsb. Pilze. Göttingen 1870.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Analyses des Champ, etc. Petersbourg 1870. <sup>4</sup> Archiv d. Pharm. 9, p. 133.

wurde nach den Angaben von Bunsen<sup>1</sup> in Wasser suspendiert, mit Kohlensäure gesättigt, die Masse zur Trockne gebracht, längere Zeit bei 160° erhitzt, um gebildete Bicarbonate wieder zu zerlegen, und diese so vorbereitete Asche schliefslich gewogen. Nach Abzug des in Salzsäure unlöslichen Teiles, also in der "Reinasche", wurde sodann die Menge des in Wasser löslichen und des darin unlöslichen Teiles bestimmt. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht der dabei gewonnenen Resultate.<sup>2</sup>

Tabelle I. Gehalt an Trockensubstanz und Reinasche in letzterer, sowie Angabe des in Wasser löslichen und des darin unlöslichen Teiles der Asche.

| Namen  | Trocken-<br>substanz          | Reinasche                              | in Wasser<br>löslich<br>%                      | in Wasser<br>unlöslich<br><sup>0</sup> / <sub>0</sub> |
|--|-------------------------------|--|--|---|
| Boletus edulis Polysacc. pisoc Canthar. cib. 1 Canthar. cib. 2 Canthar. cib. 3 | 9,20<br>10,33<br>9,21<br>8,94 | 7,32<br>5,28<br>9,99<br>10,40<br>10,50 | 94,011<br>88,306<br>93,095<br>92,650<br>92,350 | 5,988<br>11,693<br>6,904<br>7,349<br>7,649            |

Daraus ist ersichtlich, daß mit dem Alter der Pilze der Gehalt an Trockensubstanz abnimmt, während disse sich an Mineralstoffen anreichert und die letzteren wieder mit zunehmender Entwickelung in geringem Maße an Löslichkeit in Wasser verlieren. Der bedeutende Wassergehalt beziehungsweise die geringe Menge der Trockensubstanz in den Pilzen sind aus allen früheren Untersuchungen bekannte Thatsachen und werden auch durch obige Resultate bestätigt. Wie bereits erwähnt wurde, hat Saltet diese Ergebnisse im Verein mit der Erkenntnis der relativ ungünstigen Verdaulichkeit der Eiweißsubstanz in das richtige Licht gestellt.

Von den Bestandteilen in den Aschen der drei Pilze, welche die qualitative Analyse ergab, verdienen einige Elemente besonders hervorgehoben zu werden, nämlich Kupfer, Lithium, Mangan und zuletzt Aluminium.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Bunsen, Anleit. zur Analyse der Aschen und Mineralwässer. Heidelberg.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Die aufeinander folgenden Entwickelungstadien bei Cantharellus cibarius sind hier und in den folgenden Tabellen mit den Ziffern 1, 2 und 3 bezeichnet.

Das Lithium wurde spektralanalytisch bestimmt, indem ein Teil des wässerigen Auszuges der Asche nach Entfernung der Phosphorsäure durch Baryt mit Salzsäure zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Ätheralkohol behandelt wurde. Dieser hinterließ nach dem Verdunsten Spuren eines Rückstandes, der bei spektralanalytischer Untersuchung sowohl die glänzende karminrote Linie  $\alpha$  bei 32 als auch die schwächere orangefarbene Linie  $\beta$  bei 45 deutlich erkennen ließ.

Das Kupfer wurde in folgender Weise nachgewiesen: Bei der Fällung der salzsauren Lösung der Asche mit Ammoniak zeigte das Filtrat eine auffallend bläuliche Färbung. Dasselbe wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Schwefelwasserstoff behandelt. Erst nachdem die bräunlich gefärbte Flüssigkeit einige Stunden lang digeriert worden war, klärte sie sich und ließ das schwarze Schwefelmetall fallen. Dieses wurde in Salpetersäure gelöst, das gewonnene Nitrat in Chlorid übergeführt und aus der Lösung desselben das Metall vermittelst Zink im Platintiegel niedergeschlagen. Da das Kupfer nach dem Gange der Analyse als Carbonat aufgefunden wurde, so muß angenommen werden, daß es in der Pflanze ursprünglich an organische Säuren gebunden war. Die unten folgenden Resultate der Aschenanalysen zeigen die Gegenwart des Kupfers in wägbarer Menge, eine Thatsache, welche bisher noch nicht festgestellt war.

Besonders erwähnenswert bleibt noch der Aluminiumgehalt von Polysaccum und Boletus edulis.

Die quantitativen Analysen wurden nach der Methode von Bunsen (s. o.) unter Modifikation des in Salzsäure löslichen Teiles nach dem von Prof. Dr. Hilger angewandten Verfahren ausgeführt. Nachdem zu diesem Zwecke von den verschiedenen Pilzen und Altersstadien derselben in der oben angegebenen Art größere Quantitäten von Asche hergestellt waren, wurden jedesmal 3 bis 8 g abgewogen und darin in getrennten Portionen die Bestandteile des wasserlöslichen und des salzsäurelöslichen Teiles bestimmt. Was sich in Salzsäure nicht löste (Sand und Unreinigkeiten), wurde in Abzug gebracht und der Rest als Reinasche bezeichnet.

#### Analyse des in Wasser löslichen Teiles.

Chlor, Schwefelsäure und Kieselsäure werden in der gebräuchlichen Weise bestimmt, die Phosphorsäure nach dem von Wagner<sup>1</sup> mit-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie 21, p. 289.

geteilten, abgekürzten Verfahren, und die Summe der Alkalien nach Entfernung der Phosphorsäure mittels Baryumhydroxyd gleichfalls nach bekannter Methode, indem das Kalium als Platindoppelsalz und das Natrium aus der Differenz bestimmt wird. Die Bestimmung der Kohlensäure geschieht am besten nach Bunsen<sup>1</sup> durch Berechnung aus der zur Neutralisation der gefundenen Basen fehlenden Säuremenge.

#### Analyse des in Salzsäure löslichen Teiles.

Dieselbe beruht im wesentlichen auf der verschiedenen Löslichkeit der Phosphate in verdünnter Essigsäure. Das im Wasser Unlösliche wird mit Salzsäure digeriert und nach Abscheidung der Kieselsäure aus der salzsauren Lösung dieselbe mit Ammoniak in geringem Überschufs versetzt. Es werden die Phosphate des Calciums, Magnesiums, Eisens, Mangans und Aluminiums gefällt, während im Filtrat die Carbonate des Calciums, Magnesiums und Kupfers (eventl. auch Mangans) enthalten sind, welche in der ursprünglichen Pflanze in Form von organischen (äpfelsauren, oxalsauren u. a.) Salzen vorhanden waren. Die gefällten Phosphate werden nun auf dem Filter mit warmer verdünnter Essigsäure digeriert, welche nur Calcium- und Magnesiumphosphat aufnimmt, während Eisen-, Mangan- und Aluminiumphosphat ungelöst zurückbleiben. Es zerfällt sonach dieser Teil der Analyse in drei Abteilungen.

1. Analyse des Filtrates vom Ammoniakniederschlag.

Es wird zunächst das Kupfer durch Schwefelwasserstoff, wie oben angegeben, abgeschieden und als metallisches Kupfer gewogen. Die Bestimmung des Calciums und Magnesiums im Filtrat vom Schwefelkupfer geschieht nach den bekannten Methoden.

2. Analyse der in Essigsäure löslichen Phosphate.

Dieser Teil wird in zwei Portionen geteilt und in der einen die ' Phosphorsäure nach dem Wagner'schen Verfahren bestimmt; in der anderen wird das Calcium durch Ammoniumoxalat und im Filtrat davon das Magnesiumphosphat als solches durch Zusatz von Ammoniak gefällt.

3. Analyse der in Essigsäure unlöslichen Phosphate.

Nachdem das Gesamtgewicht derselben bestimmt ist, wird die Masse mit Kalium-Natriumcarbonat geschmolzen und aus der salzsauren oxy-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Bunsen, Anleit. zur Analyse der Aschen und Mineralwässer. Heidelberg.

dierten Lösung das Eisen und Aluminium als basische Acetate abgeschieden. Im Filtrat dieser wird Mangan durch Natriumcarbonat gefällt; Aluminium wurde vom Eisen durch chemisch reine Kalilauge getrennt. Da diese Metalle unter den gegebenen Bedingungen nur in Form von Phosphaten vorliegen können, so wird die Phosphorsäure auf die Formel  $(Me_2)(PO_4)_2$  berechnet.

Von jeder Pilzasche wurde in einer besonderen Probe die Gesamtmenge der Phosphorsäure bestimmt und auf diese Weise die Richtigkeit der durch Addition aus den Einzelbestimmungen erhaltenen Säuremenge kontrolliert.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht der Aschentabelle in Prozenten, außerdem wurden zwei neuere von Schmieder und Bissinger (s. oben) ausgeführte Analysen zum Vergleiche angereiht.

Tabelle II.

Prozentische Zusammenstellung der Mineralbestandteile in den Pilzaschen.

| Namen              | нсі  | S0 <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | $\mathrm{CO}_2$ | $\mathrm{SiO}_2$ | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | Li <sub>2</sub> 0 | CaO  | Mg0   | CuO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|--------------------|------|-----------------|-------------------------------|-----------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|------|-------|------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Boletus edulis.    | 5.69 | 11.71           | 23,66                         | 4.15            | 0,06             | 50,00            | 2,36              | Spur.             | 0,20 | 1,64  | 0,06 | 0,14                           | 0,21                           | 0,02                           |
| Polysacc. pisoc    | 1,04 | 2,31            | 21,43                         | 10,36           | 1,63             | 54,34            | 3,45              | ,,                | 0,11 | 2,30  | 0,03 | 0,94                           | 0,13                           | 1,35                           |
| Canthar. cib. 1    | 0,83 | 1,65            | 13,10                         | 18,92           | 0,24             | 58,99            | 2,80              | 29                | 0,49 | 1,92  | 0,02 | 0,24                           | 0,03                           |                                |
| Canthar. cib. 2    | 0,48 | 1,31            | 13,26                         | 19,11           | 0.46             | 58,78            | 2,57              | ,,                | 0,48 | 1,74  | 0,02 | 0,64                           | 0,09                           | -                              |
| Canthar. cib. 3    | 0,19 | 0,41            | 12,08                         | 21,01           | 0,48             | 60,31            | 1,39              | 79                | 0,62 | 1,72  | 0,03 | 0,65                           | 0,04                           |                                |
| Lactarius pip. 1 . | 1,23 | 4,78            | 12,94                         | 16,50           | 3,68             | 50,31            | 6,79              | _                 | 0,69 | 1,26  | -    | 4,40                           | 0,25                           |                                |
| Polyporus off.2 .  | 4,56 | 2,10            | 16,11                         | 18,22           | 2,33             | 29,87            | 3,65              | _                 | 3,30 | 16,15 | _    | 2,38                           | -                              |                                |

Diese Zusammenstellung gibt der Thatsache, auf welche schon wiederholt hingewiesen worden ist, Ausdruck, daß den Pilzen ein verhältnismäßig hoher Gehalt an Phosphorsäure und Kali zukommt, während alle anderen Bestandteile (eine Ausnahme macht u. a. Polypor. off. mit 16,15 Proz. MgO) dagegen ganz bedeutend zurücktreten. Schon Cailletet³ hebt die Eigenschaften der Pilze, Phosphorsäure besonders reichlich zu assimilieren, hervor. Dabei unterliegt die Menge derselben großen Schwankungen, wenn man die Aschen der verschiedenen Pilze mit einander vergleicht.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Nach Bissinger.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Nach Schmieder.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Compt. rend. T. 82, p. 1205.

Siegel fand in der Asche von Boletus edulis 20,12 Proz. Phosphorsäure, Stromer bei demselben Pilz in 6,39 g Reinasche 1,6 g  $P_2O_5$ , d. h. 25,04 Proz., welche Mengen der in dieser Arbeit gefundenen Phosphorsäure der Asche des Boletus sehr nahe kommen. Auffallend höheren Gehalt gibt Siegel dagegen im Cantharellus cibarius an, dessen Asche nach seinen Analysen 31,32 Proz. Phosphorsäure enthält, während hier bei demselben Pilze nur 12 bis 13 Proz. gefunden wurden. In der Morchel sind nach seinen Angaben sogar 37,75 Proz. und nach Kohlrausch 39,03 Proz. vorhanden.

Vergleicht man die einzelnen Aschenbestandteile des Cantharellus cibarius in den drei Entwickelungsstufen, so macht sich eine auffallende Abnahme des Gehaltes an Chlor und Schwefelsäure mit zunehmendem Alter bemerkbar. Dasselbe gilt auch von der Phosphorsäure im letzten Stadium, während die Summe der Alkalien kaum Schwankungen unterliegt. Der Kieselsäuregehalt nimmt mit steigendem Alter etwas zu, ebenso Kupfer und Eisen. Bei den übrigen Bestandteilen treten durchgreifende Regelmäßigkeiten nicht auf. Bemerkenswert ist noch der wechselnde Gehalt an Kieselsäure bei den einzelnen Pilzen.

Wie die Zusammenstellung der nächsten Tabelle (Tab. III.) zeigt, tritt der Gehalt an wasserunlöslicher Phosphorsäure durchschnittlich um etwa den dritten Teil gegen die Menge der in Wasser löslichen zurück.

Tabelle III.

Übersicht des Gehaltes an wasserlöslicher und an wasserunlöslicher Phosphorsäure.

| Namen   | In Wasser lösliche $P_2O_5$ | In Wasser unlösliche $P_2O_5$ | $\begin{array}{c} \text{Gesamt-} \\ \text{P}_2\text{O}_5 \end{array}$ |
|---|-----------------------------|-------------------------------|---|
| Bolet. edulis Polysacc. pisoc. Canthar. cib. 1. Canthar. cib. 2. Canthar. cib. 3. Lactar. pip. 1. | 20,025                      | 3,640                         | 23,665  |
|   | 15,882                      | 5,556                         | 21,438  |
|   | 9,559                       | 3,546                         | 13,105  |
|   | 9,735                       | 3,533                         | 13,268  |
|   | 8,808                       | 3,278                         | 12,086  |
|   | 11,52                       | 1,42                          | 12,94   |

Was das Verhältnis des an organische Säuren und des an Phosphorsäure gebundenen Calciums und Magnesiums betrifft (s. Tab. IV), so ist

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Nach Bissinger.

ersichtlich, daß bei Cantharellus eibarius und Polysaccum pisocarp. das Calcium vorherrschend an organische Säuren gebunden ist, während das Magnesium in Form von Phosphat vorherrscht.

Tabelle IV.

Übersicht des an organische Säuren und des an Phosphorsäure gebundenen Calciums und Magnesiums.

| Namen  | An organis<br>gebu |                                  | An Phosphorsäure<br>gebunden              |   |  |
|--|--------------------|----------------------------------|---|---|--|
|  | CaO                | MgO ·                            | CaO                                       | MgO                                       |  |
| Boletus edulis Polysacc. pisoc Canthar. cib. 1 Canthar. cib. 2 Canthar. cib. 3 |                    | 0,103<br>0,194<br>0,182<br>0,365 | 0,205<br>0,115<br>0,174<br>0,078<br>0,080 | 1,641<br>2,198<br>1,733<br>1,560<br>1,362 |  |

Bei Boletus edulis ist die ganze Menge des darin vorhandenen Calciums und Magnesiums an Phosphorsäure gebunden, doch herrscht auch hier die Magnesia vor.

Hieran schließen sich die Tabellen V bis IX (auf den Seiten 205—209), welche eine genaue Zusammenstellung des Ganges der Analyse und der dabei gewonnenen Resultate geben.

#### Farbstoff von Polysaccum pisocarpium.

Polysaccum pisocarpium findet sich im Spätherbste in Kiefernwaldungen mit sandigem Boden und besteht aus einem rundlichen oder birnförmigen, bei der Reife dunkelbraun werdenden Fruchtkörper von etwa Faustgröße mit kurzem, kaum sichtbarem, oft kräftigem Stiele und derber, als Peridie bezeichneter differenzierter Rinde. Das Innere besteht aus einer gekammerten fruktifizierenden Gewebemasse, der sogenannten Gleba. Die einzelnen Kammern, die Peridiolen, liegen als rundliche, bei der Reife bis zu Erbsengröße heranwachsende, Körperchen in den Maschen der Gleba und sind von einem dichten Gymeniumknäuel ausgefüllt.

Bei der Entwickelung gelangen zuerst die oberen Partien zur Reife und können bei äußerer Verletzung, wobei die trockene Peridie abbröckelt, bereits die Sporenmasse entlassen, während der basale Teil sich noch in unentwickelterem Zustande befindet.

und Zusammmenstellung der dabei gewonnenen Resultate von der Asche im Boletus edulis. Übersicht des Ganges der Analyse

| 100 Teile<br>Reinasche<br>gaben: | 5,698 HCl<br>11,716 SO <sub>3</sub><br>20,025 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>0,046 SiO <sub>2</sub><br>2,366 Na <sub>2</sub> O<br>50,007 K <sub>2</sub> O<br>4,156 CO <sub>2</sub><br>Spuren Li <sub>2</sub> O     | 0,015 SiO <sub>2</sub><br>0,066 CuO<br>Spuren CO <sub>2</sub>  | $0,205$ CaO 1,641 MgO 3,288 $P_2O_5$   | $^{0,142}_{0,026}$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $^{0,026}_{0,0213}$ Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | $0,352 P_2 O_5$<br>99,955            |
|----------------------------------|--|--|--|--|--------------------------------------|
| 7,5108<br>Reinasche<br>gaben:    | 0,4280 HCl<br>0,8800 SO <sub>8</sub><br>1,5040 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>0,0035 SiO <sub>2</sub><br>0,1773 Na <sub>2</sub> O<br>3,7560 K <sub>2</sub> O<br>0,3122 CO <sub>2</sub><br>Spuren Li <sub>2</sub> O | 0,0012 SiO <sub>2</sub><br>0,0050 CuO<br>Spuren CO <sub>2</sub>  | $0.0154 \text{ CaO} \\ 0.1233 \text{ MgO} \\ 0.2470 \text{ P}_2\text{O}_5$   | $\begin{array}{c} 0,0107 \ \mathrm{Fe_2O_3} \\ 0,0020 \ \mathrm{Al_2O_3} \\ 0,0160 \ \mathrm{Mn_2O_3} \end{array}$   | 0,0265 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
|                                  | Es gaben: $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$   | Im Filtrat vom $\begin{array}{ccc} 0,0040 & \text{Cu} = 0,005 & \text{Cu} \text{O} \\ \text{Ammoniakniederschlag} & \text{Spuren CO}_2 \\ \end{array}$ | In dem in Essigeäure (0,0154 CaO löslichen Teil des (0,3424 Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> = 0,1233 MgO Amunoniakniederschlages (0,3862 Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> = 0,2470 $\rm P_2O_5$ | In dem in Essigsäure holo $(0.0561 \text{ Gesamtgewicht} = \text{FePO}_4 + \text{AllPO}_4 + \text{MuPO}_4 + \text{MuPO}_4 + \text{MuPO}_4 = 0.0107 \text{ Fe}_2\text{O}_8 = 0.0201 \text{ FePO}_4 = 0.0027 \text{ E}_2\text{O}_5 = 0.0027 \text{ E}_2\text{O}_5 = 0.0047 \text{ AlPO}_4 = 0.0047 \text{ E}_2\text{O}_5 = 0.0047 \text{ E}_2\text{O}_5$ | $= 0.0143 P_2 O_5$                   |
| :                                | In Wasser<br>löslich:<br>7,0610 —<br>94,011 Prox.<br>Wässerige<br>Lösung auf<br>200 com<br>gebracht  |  | In Wasser<br>unlöslich,<br>in Salzsäuro  | 0,4498 == 5,988 Proz.  |                                      |
|                                  | In Salzsäure   | unlöslich: 0,5230, also  | 7,6108   |  | ,                                    |

und Zusammenstellung der dabei gewonnenen Resultate von der Asche im Polysaccum pisocarpium.

| In Salzsäure unlöslich: 0,9332, also Reinasche: 4,3400   |   |                                  |
|--|---|----------------------------------|
| In Wasser<br>unlöslich,<br>in Salzsaure<br>löslich:<br>0.6076 ==<br>11,693 Proz.   | In Wasser<br>löslich:<br>3,8325 ==<br>88,306 Proz.<br>Wässerige<br>Lösung auf<br>200 cc<br>gebracht   |                                  |
| $\begin{array}{c} \text{Im Filtrat vom} \\ \text{Ammoniakniederschlag} \\ \text{Ammoniakniederschlag} \\ \text{In dem in Essigsäure} \\ \text{löslichen Teil des} \\ \text{Ammoniakniederschlages} \\ \text{Ammoniakniederschlages} \\ \text{In dem in Essigsäure} \\ \text{unlöslichen Teil des} \\ \text{Ammoniakniederschlages} \\ \text{Ammoniakniederschlages} \\ \text{Ammoniakniederschlages} \\ \text{Ammoniakniederschlages} \\ \text{In dem in Essigsäure} \\ \text{Ammoniakniederschlages} \\ \text{In dem in Essigsäure} \\ In $ | Es gaben: $ \begin{array}{l} Es \ gaben: \\ 30 \ ccm \ 0,0269 \ AgCl = 0,0068 \ HCl \\ 30 \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ $   |                                  |
| $\begin{array}{c} 0,0015 \; \mathrm{Cu} = 0,0017 \; \mathrm{Cu}0 \\ 0,0127 \; \mathrm{Mg_2P_2O_7} = 0,0045 \; \mathrm{MgO} \\ 0,0059 \; \mathrm{CO}_2 \\ 0,0050 \; \mathrm{CaO} \\ 0,1746 \; \mathrm{Mg_2P_2O_7} = 0,0954 \; \mathrm{MgO} \\ 0,1746 \; \mathrm{Mg_2P_2O_7} = 0,1117 \; \mathrm{P_3O_5} \\ + \; \mathrm{MnPO_4} \\ + \; \mathrm{MnPO_4} \\ 0,0085 \; \mathrm{Mn_3O_4} = 0,0058 \; \mathrm{Mn_3O_8} = 0,0110 \; \mathrm{MnPO_4} \\ = \; 0,0085 \; \mathrm{Mn_3O_4} = 0,058 \; \mathrm{Mn_3O_3} = 0,0110 \; \mathrm{MnPO_4} \\ = \; 0,0085 \; \mathrm{P_2O_5} \\ 0,0410 \; \mathrm{Fe_2O_3} = 0,0773 \; \mathrm{FePO_4} \\ = \; 0,0590 \; \mathrm{Al_2O_3} = 0,1411 \; \mathrm{AlPO_4} \\ = \; 0,0590 \; \mathrm{Al_2O_3} = 0,1411 \; \mathrm{AlPO_4} \\ = \; 0,0880 \; \mathrm{P_2O_5} \end{array}$  | $\begin{array}{c} 200\ \mathrm{ccm}\ \mathrm{gaben:}\\ 0.0453\ \mathrm{HCl}\\ 0.1006\ \mathrm{SO_3}\\ 0.6893\ \mathrm{P}_2\mathrm{O}_5\\ 0.0246\ \mathrm{SiO_2}\\ 0.0246\ \mathrm{SiO_2}\\ 0.1500\ \mathrm{Na}_2\mathrm{O}\\ = 0.3538\ \mathrm{K}_2\mathrm{O} \\ 500\ \mathrm{Spuren}\ \mathrm{LiO_2}\\ 500\ \mathrm{Spuren}\ \mathrm{LiO_2}\\ 0.4440\ \mathrm{CO_2} \end{array}$ |                                  |
|  | 0,0453 HCl<br>0,1006 SO <sub>3</sub><br>0,6893 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>0,0246 SiO <sub>2</sub><br>0,1500 Na <sub>2</sub> O<br>2,3586 K <sub>2</sub> O<br>Spuren Li <sub>2</sub> O<br>0,4440 CO <sub>2</sub>  | 4,3400<br>Reinasche<br>gaben:    |
| $\begin{array}{c ccccc} 0,0464 & SiO_2 & 1,069 & SiO_2 \\ 0,0017 & CuO & 0,039 & CuO \\ 0,0045 & MgO & 0,103 & MgO \\ 0,0059 & CO_2 & 0,135 & CO_2 \\ 0,0050 & CaO & 0,115 & CaO \\ 0,0954 & MgO & 2,198 & MgO \\ 0,0958 & Mn_2O_3 & 0,133 & Mn_2O_3 \\ 0,0058 & Mn_2O_3 & 0,133 & Mn_2O_3 \\ 0,0410 & Fe_2O_3 & 0,944 & Fe_2O_3 \\ 0,0590 & Al_2O_3 & 1,359 & Al_2O_3 \\ 0,1295 & P_2O_5 & 2,983 & P_2O_5 \\ & 99,488 & & & & & & & & \\ \end{array}$   | 1,043 HCl<br>2,317 SO <sub>3</sub><br>15,882 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>0,564 SiO <sub>2</sub><br>3,456 Na <sub>2</sub> O<br>54,345 K <sub>2</sub> O<br>Spuren Li <sub>2</sub> O<br>10,230 CO <sub>2</sub>  | 100 Teile<br>Reinasche<br>gaben: |

und Zusammenstellung der dabei gewonnenen Resultate von der Asche im Cantharellus cibarius 1. Übersicht des Ganges der Analyse Tabelle VII.

| 100 Teile<br>Reinasche<br>gaben:            | 0,832 HCI<br>1,654 SO <sub>3</sub><br>9,559 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>0,108 SiO <sub>2</sub><br>2,805 Na <sub>2</sub> O<br>58,990 K <sub>2</sub> O<br>Spuren Li <sub>2</sub> O   | 0,138 SiO <sub>2</sub> 0,019 CuO 0,319 CaO 0,194 MgO 0,464 CO <sub>2</sub> 0,174 CAO 1,73 MgO 3,296 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0,246 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,032 Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|---|---|---|
| 3,0400<br>Reinasche<br>gaben:               | 0,0253 HCl<br>0,0503 SO <sub>3</sub><br>0,2906 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>0,0033 SiO <sub>2</sub><br>0,0853 Na <sub>2</sub> O<br>1,7933 K <sub>2</sub> O<br>Spuren Li <sub>2</sub> O<br>0,5612 CO <sub>2</sub>  | 0,0042 SiO <sub>2</sub> 0,0006 CuO 0,0059 MgO 0,0141 CO <sub>2</sub> 0,0053 CuO 0,0527 MgO 0,0527 MgO 0,0075 Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0,0076 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                            |
| 3,0400 100 Teile Reinasche Reinasche gaben: | Es gaben: $ \begin{array}{c} \text{Es gaben:} \\ 30 \text{ ccm } 0.0152 \text{ AgCl} = 0.0038 \text{ HCl} \\ 30  0.0222 \text{ BaSO}_4 = 0.0076 \text{ SO}_3 \\ 0.0222 \text{ BaSO}_4 = 0.0076 \text{ SO}_3 \\ 0.0682 \text{ Mg}_2\text{P2}O_7 = 0.0436 \text{ P2}_5 \\ 0.0005 \text{ SiO}_2 \\ \text{and} \\ 30  (1,3874 \text{ K}_2\text{PtCl}_6 = 0,4262 \text{ KCl} = 0.2690 \text{ K}_2\text{O} \\ 0.5612 \text{ CO}_2 \\ 0.5612 \text{ CO}_2 \\ \end{array} $ | $ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$  |
|   | In Wasser<br>Jöslich:<br>2,8301 ==<br>95,065 ==<br>Lösung auf<br>200 ccm<br>gebracht  | In Wasser<br>unfosifeh,<br>in Salzsäure<br>Jasifeh:<br>0,2099 =<br>6,904 Proz.  |
|   | In Salzsänre  | unlöslich: 0,6021, also Reinasche: 3,0400   |
|   |   | 3,5421 Rohasche nach der Behandl  |

| unlöslich: 0,8022, also Reinasche: 6.3960   | In Salzsānre   |                                  |
|---|--|----------------------------------|
| In Wasser unlöslich, in Salzsinre böslich: 0.4700 e 7.349 Proz.   | In Wasser<br>Jistich:<br>5,9250 =<br>92,650 Proz.<br>Wisserige<br>Lösung auf<br>200 ccm<br>gebracht  |                                  |
| $\begin{array}{c} \text{Im Filtrate vom} \\ \text{Ammoniakniederschlag} \\ \text{Ammoniakniederschlag} \\ \text{O,0259 CaO} \\ \text{Ammoniakniederschlages} \\ \text{In dem in Essigsiure löslichen Teil des} \\ \text{Ammoniakniederschlages} \\ \text{O,050 CaO} \\ \text{Ammoniakniederschlages} \\ \text{O,0890 Mg_D_2O_7} = 0,0998  \text{MgO} \\ 0,2875  \text{Mg_2P_2O_7} = 0,998  \text{MgO} \\ 0,2875  \text{Mg_2P_2O_7} = 0,1839  \text{P_2O_5} \\ 0,0899  \text{Gesamtgewicht} = \text{FePO_4} + \text{MnPO_4} \\ 0,0059  \text{MngO_4} = 0,0061  \text{Mn_2O_3} = 0,0116  \text{MnPO_4} \\ = 0,0055  \text{P_2O_5} \\ \text{Mnmoniakniederschlages} \\ \text{O,0413 Fe_2O_8} = 0,0775  \text{FePO_4} \\ = 0,0366  \text{P_2O_5} \\ \text{EO}_{0} = 0,0366  \text{P_2O_5} \\ \text{MngO_4} = 0,0366  P_2O_$ | $\begin{array}{c} \text{Es gaben:} & 200 \text{ ccm gaben:} \\ 30 \text{ ccm } 0.0183 \text{ AgCl} = 0.0046 \text{ HCl} \\ 30 \text{ , } 0.0366 \text{ BaSO}_4 = 0.0125 \text{ SO}_3 \\ 30 \text{ , } 0.1453 \text{ Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.0934 \text{ P}_2\text{O}_5 \\ 30 \text{ , } 0.0022 \text{ SiO}_2 \\ 30 \text{ , } 0.0952 \text{ KCl} + \text{NaCl} = 0.0624 \text{ NaCl} = 0.0247 \text{ Na}_2\text{O} \\ 30 \text{ , } 0.9552 \text{ KCl} + \text{NaCl} = 0.8928 \text{ KCl} = 0.5641 \text{ K}_2\text{O} \\ 3.7606 \text{ K}_2\text{O} \\ 3.7606 \text{ K}_2\text{O} \\ 1,1885 \text{ CO}_2 \\ 1,1885 \text{ CO}_2 \\ \end{array}$ |                                  |
| $\begin{array}{ccccccc} 0.0148 & SiO_2 & 0.231 & SiO_2 \\ 0.0016 & CuO & 0.025 & CuO \\ 0.0259 & CaO & 0.405 & CaO \\ 0.0117 & MgO & 0.182 & MgO \\ 0.0339 & CO_2 & 0.530 & CO_2 \\ 0.0050 & CaO & 0.078 & CaO \\ 0.0998 & MgO & 1.560 & MgO \\ 0.1839 & P_2O_5 & 2,875 & P_2O_5 \\ 0.0413 & Fe_2O_3 & 0.645 & Fe_2O_5 \\ 0.0061 & Mn_2O_3 & 0.092 & Mn_2O \\ 0.0421 & P_2O_5 & 0.658 & P_2O_5 \\ \end{array}$  | 0,0310 IICl<br>0,0838 SO <sub>3</sub><br>0,6226 P <sub>3</sub> O <sub>5</sub><br>0,01449 SiO <sub>2</sub><br>0,1648 Na <sub>2</sub> O<br>3,7606 K <sub>2</sub> O<br>Spuren Li <sub>2</sub> O<br>1,1885 CO <sub>2</sub>   | 6,3950<br>Reinasche<br>gaben:    |
| 0,231 SiO <sub>2</sub> 0,025 CuO 0,405 CaO 0,182 MgO 0,530 CO <sub>2</sub> 0,078 CaO 1,560 MgO 2,875 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0,645 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,092 Mn <sub>2</sub> O 0,658 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 0,484 HCl<br>1,310 SO <sub>3</sub><br>9,735 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>0,232 SiO <sub>2</sub><br>2,577 Na <sub>3</sub> O<br>58,789 K <sub>2</sub> O<br>Spuren Li <sub>2</sub> O<br>18,584 CO <sub>2</sub>  | 100 Teile<br>Reinasche<br>gaben: |

Zusammenstellung der dabei gewonnenen Resultate von der Asche im Cantharellus cibarius 3. Ganges der Analyse Übersicht des

| 5,6935 100 Teile<br>Reinasche Reinasche<br>gaben: | 0,196 IICI<br>0,414 SO <sub>3</sub><br>8,808 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>0,256 SiO <sub>2</sub><br>1,392 Na <sub>2</sub> O<br>60,314 K <sub>2</sub> O<br>Spuren Li <sub>2</sub> O   | 0,231 SiO <sub>2</sub> 0,035 CuO 0,539 CaO 0,365 MgO 0,986 CO <sub>2</sub> 0,080 CaO 1,362 MgO 2,662 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0,655 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,040 Mh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,616 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
|---|--|--|
| 5,6935 I<br>Reinasche<br>gaben:                   | 0,0112 HCl<br>0,0236 SO <sub>3</sub><br>0,5015 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>0,0146 SiO <sub>5</sub><br>0,0793 Na <sub>2</sub> O<br>1,0793 Na <sub>2</sub> O<br>2,4340 K <sub>5</sub> O<br>Spuren Li <sub>2</sub> O<br>1,1417 CO <sub>2</sub> | 0,0132 SiO <sub>2</sub> 0,0231 SiO <sub>2</sub> 0,0020 CuO 0,035 CuO 0,0307 CaO 0,0346 CO <sub>2</sub> 0,0546 CO <sub>2</sub> 0,0546 CO <sub>2</sub> 0,0565 MgO 0,0786 MgO 0,1516 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0,055 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,0625 MpO 0,0351 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0,616 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,0351 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0,616 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| R   | Es gaben: $ \begin{array}{c} 200\mathrm{ccm} \; \mathrm{gaben} \colon \\ 30\mathrm{ccm} \; \; 0,0136\mathrm{AgCI} = 0,0033\mathrm{HCI} \\ 30$  | $ \begin{array}{c} \text{Im Filtrat vom} \\ \text{Ammoniakniederschlag} \\ \text{Ammoniakniederschlag} \\ \text{In dem in Essigsäure} \\ In dem in Essi$ |
|   | In Wasser<br>Joslich:<br>6,2680 —<br>92,350 Proz.<br>Wässerige<br>Lösung auf<br>Lösung auf<br>gebracht   | In Wasser unioslich, in Selzsäure/ Jöslich: 0,4266 == 7,649 Proz.  |
|   | în Salzsăure   | uniôslich: 0,5461, also Reinasche: 6,6936  |
|   |  | 6,2396 Rohasche nach der Behandl   |

Der Farbstoff wurde dem Pilze auf folgende Weise entzogen:

Der trocken zerriebene und möglichst reife Polysaceum, welcher dann ein leichtes dunkelbraunes Pulver darstellt, wurde mit Alkohol ausgezogen und diese Operation so oft wiederholt, bis der ablaufende Alkohol beinahe farblos war. Der nach Abdestillation desselben verbleibende Rückstand enthielt noch Fette beigemengt und wurde zur Entfernung derselben mit Äther, welcher den Farbstoff nicht löst, behandelt, dann die rückbleibende bröckelige Masse mit Wasser aufgenommen und die intensiv dunkelbraun gefärbte Lösung mit Salzsäure versetzt. Nach Verlauf von einigen Tagen hatte sich der Farbstoff von der überstehenden weingelben, klaren Flüssigkeit sehr schön abgesetzt und konnte leicht durch Filtration getrennt werden.

Das Filtrat zeigte gegen Fehling'sche Lösung schwaches Reduktionsvermögen, welches beim Eindampfen der Lösung infolge Invertierung durch die beigemengte Salzsäure bedeutend vermehrt wurde. Es ist also wahrscheinlich ein der Inversion fähiger Zucker vorhanden. Krystallinische oder andere Stoffe konnten aus der Flüssigkeit nicht erhalten werden.

Der auf dem Filter zurückbleibende Farbstoff wurde nun zuerst auf Thonplatten, dann über Schwefelsäure getrocknet und mit siedendem absoluten Alkohol behandelt, welcher den größten Teil desselben aufnahm. Nach Verdunsten des Alkohols hinterblieb der Farbstoff als amorphe, halb glasige, dunkelbraun bis schwarz gefärbte Masse. Trotz zahlreicher Versuche gelang es nicht, dieselbe in eine krystallinische Form zu bringen. Eisessig, Aceton und absoluter Alkohol lösen dieselbe auf, hinterlassen aber stets einen amorphen Rückstand, ohne daß vor der vollständigen Verdunstung des Lösungsmittels eine Abscheidung stattfindet. In Kalilauge und Ammoniak ist der Körper mit dunkelrotbrauner Farbe löslich, in konzentrierter Schwefelsäure mit derselben Farbe wie in Wasser. Erwärmt man die wässerige Lösung, so tritt ein angenehmer Geruch auf, der auch dem Farbstoffe selbst in geringerem Maße eigen ist. In Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist er vollständig unlöslich, wird aber außer von den oben erwähnten Lösungsmitteln von Glycerin aufgenommen.

Beim Erhitzen im Glasröhrchen sublimiert der Körper zum Teil in rotbraunen Tropfen von intensivem Teergeruch unter Hinterlassung einer porösen Kohle, die, auf dem Platinblech geglüht, geruchlos verbrennt.

Destilliert man die wässerige Lösung, so erhält man ein farbloses Destillat von schwachem, angenehmem Geruch, welches beim Verdunsten keinen Rückstand hinterläfst. Der Farbstoff ist also mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Bei einer Temperatur von 110 bis 1200 verliert er, ohne Zersetzung zu erleiden, 9 Proz. Wasser.

Durch Alkalicarbonate, Calciumchlorid, Barvumchlorid, Magnesiumsulfat und Eisenchlorid werden die Lösungen des Farbstoffs nicht verändert. Mit den Salzen der Schwermetalle entstehen meist Fällungen in der mit einer Spur Ammoniak versetzten Lösung des Farbkörpers:

> Alaun erzeugt einen dunkelbraunen, Bleiacetat einen rotbraunen, flockigen, Zinnchlorid einen schmutzig rotbraunen, Quecksilberchlorid einen sepiafarbenen, Kupfersulfat einen hellbraunen, Silbernitrat einen schön rot gefärbten und Platinchlorid einen olivengrünen Niederschlag.

Im Spektralapparat beobachtet, zeigt die alkoholische Lösung des Farbstoffs vom Blau beginnend bis über Violett hinaus ein Absorptionsband bei den Linien F bis H. Wird mit Ammoniak oder einer Spur Alkali versetzt, so dehnt sich die Absorption etwas weiter nach E hin aus, und bei Gegenwart des letzteren erscheint außerdem noch ein schwaches Band im Gelb bei D.

Der Farbstoff, welcher nicht absolut frei von Mineralbestandteilen hergestellt werden konnte, frei von Stickstoff, Schwefel, Phosphor ist, lieferte bei der Verbrennung:

0,2290 g bei 110 bis 1200 getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom (nach Abzug der Asche):

$$0.5275 \text{ CO}_2 = 62.27 \text{ Proz. C}$$
  
 $0.0865 \text{ H}_2\text{O} = 4.19$  " H.

0,2046 g derselben Substanz gaben:

$$0.4667 \text{ CO}_2 = 62.17 \text{ Proz. C}$$
  
 $0.0770 \text{ H}_2\text{O} = 4.15$  " H.

Der Körper besteht also im Mittel aus:

#### Einwirkung von Salpetersäure auf den Farbstoff.

0,5 g des feingepulverten Farbstoffes wurden in einem Kolben mit 150 g einer Mischung aus 1 Vol. Salpetersäure von spez. Gewicht 1,3 und 2 Vol. Wasser im Dampfbade gelinde erwärmt. Nach einiger Zeit begann der in der Flüssigkeit suspendierte Farbstoff sich zu verändern und nach Verlauf von etwa 6 Stunden war er in ein rotes, sandiges Pulver verwandelt, welches sich am Boden niedersetzte, während ein anderer Teil desselben, nach der rotgelben Farbe zu urteilen, welche die überstehende Flüssigkeit angenommen hatte, in Lösung gegangen war. Ein Teil dieser Lösung wurde mit Ammoniak übersättigt und mit Chlorcalcium versetzt, wodurch sogleich ein Niederschlag von Calciumoxalat entstand. In dem abfiltrierten rot gefärbten Produkt konnte, nachdem es mit Wasser ausgewaschen war, Stickstoff nachgewiesen werden. Das Filtrat wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert, wodurch die rotgelbe Farbe in eine rein gelbe überging, und zur Trockne gebracht, sodann der Rückstand, um auf Pikrinsäure zu prüfen, mit Äther extrahiert, der einen mit gelber Farbe gelösten Körper aufnahm. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb eine undeutliche Krystallmasse von gelber Farbe. Wurde eine Probe davon mit einer Lösung von Cyankalium erwärmt, so entstand die charakteristische granatrote Färbung der sog. Isopurpursäure. Einige Krystalle, auf Platinblech erhitzt, zeigten eine schwache Verpuffung und besaßen intensiv bitteren Geschmack. Ebenso konnten die Eigenschaften der Pikrinsäure, tierische Faser schön gelb zu färben, an diesem Körper festgestellt werden.

Es waren somit durch Einwirkung der Salpetersäure Oxalsäure und Pikrinsäure gebildet worden.

Die verhältnismäßig geringen Mengen des zu Gebote stehenden Materials wurden dazu benutzt, Anhaltspunkte über die Konstitution dieses Farbstoffes zu erhalten. Oxydierende Agentien, Chromsäure, Kaliumpermanganat, wirkten sehr energisch ein und lieferten keine greifbaren Produkte. Mit Phosphorpentachlorid war der Körper reaktionsfähig, indem ein Chlor enthaltendes Öl erhalten wurde.

Auch die Einwirkung von Acetylchlorid war von geringem Erfolge begleitet.

#### Einwirkung von Schwefelsäure.

0,5 g bei 110 bis 1200 getrockneter fein geriebener Farbstoff wurden in einige Kubikcentimeter konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Es

fand langsam Lösung statt, ohne daß dabei eine Erwärmung oder irgend eine bemerkbare Veränderung des Körpers vor sich ging. Erst beim Erwärmen begann eine von Schäumen begleitete Reaktion einzutreten. Das Gemenge wurde nach dem Erkalten in Wasser gegossen, die Lösung mit Calciumcarbonat neutralisiert und vom gebildeten Calciumsulfat heißs abfiltriert. Das Filtrat mußte jetzt, wenn eine Sulfosäure gebildet worden war, das Calciumsalz derselben enthalten. Dasselbe wurde durch Behandeln mit Natriumcarbonat in das Natriumsalz übergeführt, vom Calciumcarbonat abfiltriert und das Filtrat zur Trockne gebracht.

Der Rückstand bildete eine weißliche Masse und wurde in schmelzendes Kali eingetragen. Aus der mit Wasser aufgenommenen und mit Schwefelsäure übersättigten Kalischmelze nahm Äther einen Körper auf, der nach dem Verdunsten desselben als eine halbflüssige Masse von phenolartigem, aromatischem Geruch hinterblieb und mit Eisenchlorid eine Phenolreaktion in Form einer rötlichen Farbenerscheinung deutlich erkennen liefs.

#### Einwirkung reduzierender Agentien.

Am besten gelang die Reduktion des Farbstoffes durch Erhitzen mit trockenem Zinkstaub. Schwefelige Säure vermochte den Körper. auch bei längerer Einwirkung, nicht zu verändern. Bei Behandeln mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung erfolgte erst nach etwa 24 Stunden teilweise Entfärbung. Kam jedoch die entfärbte Lösung mit Luft in Berührung, so nahm sie wieder eine rote bis braune, der ursprünglichen ähnliche Farbe an. Ähnlich verhielten sich Zink und Salzsäure, welche in der alkoholischen Lösung des Farbstoffes nach 12 Stunden Reduktion bewirkten. Die Flüssigkeit nahm eine gelbliche Farbe an und wurde durch Luftzutritt unter Abscheidung grauer Flocken erst rosenrot, dann bräunlich gefärbt. Äther nahm daraus einen Körper auf, der beim Verdunsten einen geringen Rückstand von intensiv aromatischem Geruch hinterliefs; Phenolreaktionen, z. B. mit Eisenchlorid, konnten jedoch nicht erhalten werden. Beim Kochen einer alkalischen Lösung des Farbstoffes mit Zinkstaub ist es kaum möglich, eine Reduktion zu beobachten; ein dabei auftretender, an Kreosot erinnernder Geruch zeigt jedoch, daß eine Reaktion überhaupt stattfinden muß. Wurde eine alkoholische Lösung des Körpers in eine kalte salzsaure Lösung von Zinnchlorür eingetragen, so fand teilweise Reduktion statt, und das dabei gebildete

Zinnehlorid veranlasste eine Fällung des noch unveränderten Farbstoffes, so dass auch diese Art der Reduktion zu keinem Resultate führte.

1 g des bei 110 bis 1200 getrockneten Farbkörpers wurde mit 20 g trockenem Zinkstaub innig gemengt, die Mischung in eine an einem Ende zugeschmolzene Röhre von schwer schmelzbarem Glase gebracht und 20 g trockener Zinkstaub vorgelegt. Dann wurde die Röhre mit einem Kugelapparat und einem kleinen Gasometer in Verbindung ge-Beim Erhitzen traten reichliche Mengen eines Gases auf, das bracht. mit kaum leuchtender bläulicher Flamme — bei Mischung mit Luft unter schwacher Verpuffung - verbrannte. Es wurde nun so lange erhitzt. zuletzt bis zur Rotglut, bis keine Gase mehr auftraten. Am anderen Teile der Röhre bildete sich ein gelber Anflug und der ganze Apparat zeigte nach dem Erkalten einen intensiven Phenolgeruch. Das reichliche Auftreten eines Gases, welches die Eigenschaft des Methans besitzt, spricht für das Vorhandensein von Alkylgruppen der Fettreihe. Äther nahm aus dem Reaktionsprodukte eine beim Verdunsten des Athers hinterbleibende dickflüssige Masse auf, welche bei Zutritt der Luft sich ebenso wie alle oben beschriebenen Reduktionsprodukte rot färbte, jedoch zum Unterschied von den ersteren dann diese Farbe behielt und nicht dunkler Die Masse ist unlöslich in Benzol und Wasser, löslich in Alkohol. Versetzte man die alkoholische Lösung mit Eisenchlorid, so trat eine grünliche Färbung auf, Fehling'sche Lösung wurde nicht reduziert, auch vermochte Pikrinsäure in alkoholischer Lösung keine Verbindung mit dem Körper zu geben, so dass also sichere Anhaltspunkte zur Beurteilung des durch Reduktion entstandenen Körpers nicht gegeben sind.

Wenn sich aus allen diesen soeben angeführten Reaktionen auch kein Schluß über die Konstitution des vorliegenden Körpers ziehen läßt, so bieten sie doch einige Erscheinungen, welche es gestatten, den Farbstoff als einen chinonähnlichen Körper anzusehen.

Will man diese Ansicht gelten lassen, so muß es sich um einen dem Anthrachinon ähnlichen Körper handeln, welche Klasse sich bekanntlich von den wahren Chinonen durch Nichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen und Nichtreduzierbarkeit mit schwefeliger Säure unterscheidet; ferner besitzt diese Klasse von Chinonen, oder die Orthodiketone, auch keinen Geruch. Diese drei negativen Eigenschaften kommen dem Farbstoff zu, aber es soll auch versucht werden, einige den Orthodiketonen zukommende Eigenschaften auf den vorliegenden Körper anzuwenden.

Der säureähnliche Charakter, die Löslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure und in Kalilauge, das Verhalten gegen Metallsalze, die Nitrierung durch Salpetersäure, Bildung einer Sulfosäure, ferner die Reduktion beim Glühen mit Zinkstaub oder mit Kalilauge und Zinkstaub, und die leichte Oxydationsfähigkeit der gewonnenen Reduktionsprodukte durch den Sauerstoff der Luft - alles dieses sind Eigenschaften, welche dem vorliegenden Farbkörper und auch den Anthrachinonderivaten resp. den Orthodiketonen im allgemeinen zukommen.

Die Annahme ist daher nicht ausgeschlossen, daß der aus dem Polysaccum pisocarpium isolierte braune Farbstoff ein Anthrachinonderivat darstellt.

Versucht man dazu, eine Übereinstimmung der bei der Verbrennung des Körpers gewonnenen Zahlen mit einem derartigen Körper festzustellen, so gewinnt diese Annahme an Wahrscheinlichkeit, wenn man die prozentische Zusammensetzung eines Tetraoxyanthrachinons oder eines Dioxynaphtochinons mit den bei der Elementaranalyse des Farbstoffes gewonnenen Werten vergleicht:

Tetraoxyanthrachinon, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, verlangt:

61,76 Proz. Kohlenstoff,

2,94 ", Wasserstoff,

35.29 " Sauerstoff;

Dioxynaphtochinon, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, verlangt:

63,15 Proz. Kohlenstoff,

" Wasserstoff, 3,15

33,68 " Sauerstoff,

während bei der Verbrennung folgende Zahlen im Mittel erhalten wurden:

62,22 Proz. Kohlenstoff,

4,17 , Wasserstoff,

33,61 "Sauerstoff.

#### Das Fett von Polysaccum pisocarpium.

Einige Exemplare dieses Pilzes wurden in getrocknetem und gepulvertem Zustande mit Äther extrahiert. Dasselbe geschah mit dem oben aus dem Pilze abgeschiedenen Farbstoffe. Die vereinigten Ätherauszüge wurden durch Abdestillieren vom Äther befreit und der Rückstand einige Stunden mit alkoholischer, starker Kalilösung gekocht, um eine Verseifung der gewonnenen Fette zu erzielen. Im Verseifungsprodukte wurde durch Einleiten von Kohlensäure das überschüssige freie Ätzkali neutralisiert, der Alkohol abgedunstet und der mit wenig Wasser aufgenommene Rückstand mit Äther ausgeschüttelt. Es zerfällt nun die weitere Operation in die Untersuchung

- 1. des verseiften Produktes und
- 2. des Ätherauszuges der verseiften Fette.

Die erzielte Seife wurde zur Trennung flüchtiger Fettsäuren von weniger flüchtigen höheren Gliedern mit Schwefelsäure stark angesäuert und die Masse der Destillation unterworfen.

Eine Probe des Destillates gab beim Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure einen deutlichen Geruch nach Ameisensäureäthylester, eine andere schied aus einer ammoniakalischen Silberlösung infolge der reduzierenden Wirkung der Ameisensäure metallisches Silber ab. Die Anwesenheit der erwähnten Säure ist hiermit erwiesen.

Wurde eine Probe mit Natriumcarbonat neutralisiert und zur Trockne gebracht, so konnte im Rückstande beim Erhitzen desselben mit Arsentrioxyd durch den auftretenden Kakodylgeruch Essigsäure deutlich erkannt werden. Ebenso gelang es, den Essigsäureäthylester beim Erhitzen des Destillates mit Alkohol und Schwefelsäure nachzuweisen.

Der übrige Teil des Destillates wurde mit Barytwasser übersättigt, das überschüssige Baryum aus der heißen Lösung durch Kohlensäure entfernt und das Filtrat vom Baryumcarbonat auf ein kleines Volumen eingeengt. Eine Abscheidung von Krystallen fand nicht statt, es hinterblieb jedoch nach freiwilliger Verdunstung des Wassers ein geringer Rückstand, welcher nach Zusatz von Schwefelsäure so lebhaften Geruch nach Buttersäure zeigte, daß auf die Anwesenheit dieser Säure geschlossen werden mußte. Wurde die Masse mit Alkohol aufgenommen und die alkoholische Lösung mit Schwefelsäure gekocht, so bewies auch der auftretende Buttersäureäthylester die Gegenwart der erwähnten Säure.

Es wurden also von flüchtigen Säuren im Fette vom Polysaccum pisocarpium Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure nachgewiesen.

Durch den Zusatz von Schwefelsäure hatte sich aus den Seifen eine oben auf der Flüssigkeit schwimmende Schicht abgeschieden, welche schon infolge ihrer ölartigen Konsistenz als Hauptbestandteil Ölsäure vermuten ließ.

Die Masse wurde nun zur vollständigen Abscheidung der Fettsäuren mit viel Wasser versetzt und durch Filtration die letzteren von der das

Glycerin enthaltenden Unterlauge getrennt. Um sie reiner zu erhalten, wurden die so abgeschiedenen Fettsäuren von neuem mit alkoholischem Kali verseift und aus der Seife durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure wiederum abgeschieden, dann ausgewaschen und in Äther gelöst. Aus der ätherischen Lösung wurde nun die Isolierung der Ölsäure in folgender Weise vollzogen:

Die in Äther gelösten Fettsäuren wurden durch Zusatz von verdünnter Natronlauge in die Natriumsalze übergeführt, überschüssiges Ätznatron durch Einleiten von Kohlensäure gebunden, das Ganze zur Trockne gebracht und dem Rückstande mit heißem Alkohol die an Natrium gebundenen Fettsäuren entzogen. Die letzteren wurden dann mittels Bleiacetats in die Bleisalze übergeführt, die Masse eingedampft und dem Rückstande durch Äther das allein darin lösliche ölsaure Blei entzogen. Durch Abscheiden des Bleies vermittelst Salzsäure wurde die Ölsäure in Freiheit gesetzt und hatte sich bald als ölige Schicht oben auf der Flüssigkeit gesammelt. Schon durch den Einfluß des Sauerstoffes der Luft verwandelte sie sich teilweise in feste Masse und wurde noch durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure als Ölsäure identifiziert.

Die in Äther unlöslichen Bleiverbindungen, welche nur einen verschwindend geringen Teil des Fettes ausmachten, wurden in heißem Alkohol zerteilt, mit Schwefelwasserstoff in der Wärme zerlegt und heiß filtriert. Im Filtrate konnte bei der versuchten fraktionierten Fällung mit Magnesiumacetat nur eine Fällung erhalten werden, welche zu gering war, als dass ein Schluss auf ihre Molekulargröße durch eine Magnesiumbestimmung gezogen werden konnte.

Das Filtrat von den durch Schwefelsäure abgeschiedenen Fettsäuren, welches das Glycerin enthalten musste, wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert, zur Trockne gebracht und der Rückstand mit einem Gemenge aus 3 Teilen Alkohol von 95 Proz. und 1 Teil Äther be-Der Ätheralkohol nahm das Glycerin nebst Spuren von Natriumsulfat auf und hinterließ nach dem Verdunsten nur einen sehr geringen Rückstand, welcher jedoch noch mit Sicherheit als Glycerin konstatiert werden konnte. Es war eine dickliche Flüssigkeit, welche süßen Geschmack besaß. Beim Erhitzen mit Natriummonosulfat in einem kleinen Glasröhrchen konnte das auftretende Akrolein deutlich durch den Geruch erkannt werden. Dann wurde die Fähigkeit des Glycerins, Metalloxyde, speziell Kupferoxyd, zu lösen, zum weiteren Nachweis benutzt. Wurden einige Tropfen einer Kupfersulfatlösung, welche etwas von der zu untersuchenden Flüssigkeit enthielten, mit ganz verdünnter Kalilauge tropfenweise versetzt, so blieb die Fällung aus und die Lösung war schwach blau gefärbt.

Durch obige Reaktionen ist Glycerin mit Bestimmtheit nachgewiesen, und es ist anzunehmen, daß das untersuchte Fett des Polysaccum aus einem Glycerid besteht, und zwar hauptsächlich dem der Ölsäure, nebst denen der Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und einer Säure mit höherem Kohlenstoffgehalt.

Die den verseiften Fetten durch Äther entzogene Substanz hinterblieb nach dem Verdunsten des Äthers als eine harz- oder wachsähnliche Masse von eigentümlichem, ätherartigem Geruch, der erst während der Verseifung aufgetreten war. Versetzte man einen in Chloroform gelösten Teil dieser Masse mit gleichem Volum konzentrierter Schwefelsäure und schüttelte um, so nahm letztere eine bei durchfallendem Lichte intensiv rote, bei auffallendem schön grüne Färbung an, während das oben schwimmende Chloroform heller rot gefärbt war und beim Verdunsten in einer Porzellanschale violett, blau, grün und dann farblos wurde. Diese Reaktion ist dem Cholesterin eigen, und es handelte sich jetzt darum, dasselbe aus der Masse zu isolieren. Zu dem Zwecke wurde dieselbe mit kaltem Alkohol, der das Cholesterin nicht löst, wiederholt behandelt, bis derselbe nichts mehr aufnahm und ein geringer Teil der Substanz ungelöst zurück-Dieser Rückstand wurde mit siedendem Alkohol aufgeblieben war. genommen und erwies sich nach Verdunsten des Alkohols unter dem Mikroskop als ein Aggregat tafelförmiger Krystalle, die noch mit geringen Mengen der harzigen Substanz vermengt waren.

Wurden die Krystalle unter dem Mikroskop erst mit konzentrierter Schwefelsäure, dann mit wenig Jodlösung behandelt, so trat ein Farbenspiel von blau, grün und rot sehr schön auf, wie es freies Cholesterin unter diesen Bedingungen liefert. Mit Salpetersäure auf einem Porzellandeckel eingedampft und dann mit wenig Ammoniak befeuchtet, nahm die Masse eine rote Farbe an.

Die ausgeführten Reaktionen, die Gestalt der Krystalle sowie das Verhalten bei der Verseifung beweisen die Gegenwart von Cholesterin mit Sicherheit. Der dem Cholesterin mit kaltem Alkohol entzogene Körper verbleibt nach dem Verdunsten des Alkohols und Trocknen über Schwefelsäure als ein harzartiger Körper von aromatischem Geruch.

#### Die organischen Säuren im Cantharellus cibarius.

I. Nicht flüchtige Säuren.

Eine größere Portion von Cantharellus eibarius wurde in möglichst frischem Zustande ausgepreßt und der gelblich gefärbte, ziemlich klare Saft auf Calciumcarbonat fließen gelassen. Nachdem einige Zeit digeriert worden war, wurden die gebildeten Calciumsalze der Pflanzensäuren abfiltriert, das Filtrat wurde mit dem auf flüchtige Säuren zu untersuchenden Teile vereinigt, mit kaltem Wasser gewaschen, durch Behandeln mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumcarbonat in die Kaliumsalze umgesetzt und letztere mit heißem Wasser aufgenommen.

Die schwach mit Essigsäure übersättigte Lösung wurde mit Calciumchlorid versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Der entstandene
Niederschlag von Calciumoxalat wurde abfiltriert und das Filtrat mit
Kalkwasser bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Es schied
sich ein voluminöser Niederschlag ab, der nach einiger Zeit krystallinisch
wurde. Derselbe wurde abfiltriert und, wie weiter unten angegeben
ist, als Weinsäure charakterisiert. Aus dem Filtrate der Weinsäure
schieden sich beim Eindampfen in der Siedehitze nur Spuren eines
Niederschlages ab, weshalb derselbe nicht näher identifiziert werden
konnte. Der Rest wurde filtriert, auf ein kleines Volumen gebracht
und mit der fünffachen Menge Alkohol versetzt. Der hierdurch entstandene Niederschlag konnte, obwohl er sehr gering war, auf folgende
Weise mit Sicherheit als Äpfelsäure charakterisiert werden:

Die Lösung des Niederschlages in Wasser wurde durch Bleiacetat in das Bleisalz verwandelt, dasselbe mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die so erhaltene Lösung der freien Äpfelsäure in einem Reagenzglase vorsichtig zur Trockne verdampft. Wurde dasselbe jetzt auf ein bis zu 1700 erhitztes kleines Sandbad gebracht, so bildete sich an der Stelle, wo das Glas aus dem heißen Sande ragte, ein weißer Anflug, und der stechende Geruch, welchen Apfelsäure beim Erhitzen auf diese Temperatur in Folge Zersetzung in Fumar- und Maleïnsäure zeigt, wurde deutlich wahrgenommen. Somit ist das Vorhandensein von Äpfelsäure im frischen Saft des Cantharellus nachgewiesen.

Das oben gebildete weinsaure Calcium konnte bereits durch seine Löslichkeit in Chlorammonium und konzentrierter Kalilauge von anderen Säuren unterschieden werden. Es wurde zur Überführung in die freie Weinsäure mit Natriumcarbonat behandelt, das gebildete Natriumsalz durch Bleiacetat umgesetzt und das so erhaltene Bleisalz dieser Säure durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das auf ein kleines Volum eingedampfte Filtrat vom Schwefelblei wurde mit einer Lösung von Kaliumacetat versetzt; es trat sehr bald der charakteristische Niederschlag des sauren weinsauren Kaliums auf, welcher sich in kochendem Wasser, Alkalien und Säuren löste. Ein Teil der Lösung der freien Weinsäure wurde zur Trockne gebracht und der Rückstand auf dem Platinblech verbrannt, wobei der Geruch nach Caramel, wie ihn die Weinsäure beim Erhitzen liefert, deutlich hervortrat.

Hiermit ist das Vorkommen von Weinsäure, Äpfelsäure und Oxalsäure im frischen Pilze nachgewiesen.

#### II. Flüchtige Säuren im Cantharellus cibarius.

In derselben Weise, wie oben angegeben, wurde frischer Saft auf Calciumcarbonat einwirken gelassen, die erhaltene Masse mit dem Filtrat von den unlöslichen Calciumsalzen der nicht flüchtigen Säuren vereinigt und das Ganze nach Ansäuern mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Das Destillat wurde mit Calciumcarbonat zur Trockne gebracht und in einem Teile der so gewonnenen Kaliumsalze der Säuren Essigsäure nachgewiesen, indem mit Arsentrioxyd erhitzt wurde. Dabei trat der intensive Kakodylgeruch auf. Ein anderer Teil wurde in Wasser gelöst und gab mit Eisenchlorid eine schwache Rotfärbung.

Der übrige Teil der Kaliumsalze wurde in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Im Destillat, welches die freien Säuren enthielt, konnte ebenfalls die Gegenwart von Essigsäure durch Esterbildung beim Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure konstatiert werden. Außer diesen beiden Säuren konnten in diesem Destillat noch höhere Säuren, hauptsächlich diejenigen bis zur Caprinsäure, enthalten sein. Um dieselben nachzuweisen, wurde der Rest der darauf zu untersuchenden Lösung mit Barytwasser versetzt, das überschüssige Baryum in heißer Lösung durch Kohlensäure entfernt, das Filtrat vom Baryumcarbonat eingeengt und der Krystallisation überlassen. Nach etwa acht Tagen, erst nachdem alles Wasser verdunstet war, schieden sich strahlig gruppierte Massen aus, welche beim Behandeln

mit Schwefelsäure den penetranten Geruch der Buttersäure entwickelten. Ebenso bildeten sie mit Schwefelsäure und Alkohol erhitzt den am Geruch leicht erkennbaren Ester. Demnach enthält der Cantharellus cibarius außer den oben nachgewiesenen Säuren noch geringe Mengen Essigsäure und Buttersäure, welche letzteren im frischen Safte des Pilzes noch nicht nachgewiesen wurden.

#### Vorkommen von Cholesterin und Lecithin im Boletus edulis, Cantharellus cibarius und Polysaccum pisocarpium.

Der Nachweis von Cholesterin in letzterem Pilz wurde bereits oben bei der Verseifung der Fette geführt, und es handelte sich noch um den Nachweis dieses Körpers in den beiden anderen Basidiomyceten.

Das Cholesterin ist in fetten pflanzlichen Ölen, z. B. dem Olivenöl, nachgewiesen. Ludwig, Stahl und Höhn¹ wiesen das Cholesterin im Mutterkorne nach und Reinke und Rodewald² erhielten aus Oethalium septicum (Fuligo varians) einen demselben isomeren Körper, das Paracholesterin. Heckel und Schlagdenhaufen³ fanden das Cholesterin in einigen fetten Ölen vegetabilischen Ursprungs, so im Samen von Caesalpinia Bonduc und Alvus precatorius. Ebendieselben⁴ bestätigten auch das Vorkommen von Lecithin in den Pflanzen, so im Senfsamen, Arachis, Foenumgraecum u. a. Hoppe-Seyler wies dasselbe in der Hefe nach.

Das Vorkommen dieser beiden Körper scheint ein sehr allgemeines zu sein; sie finden sich im Äther- oder Chloroformauszug der meisten Pflanzen und konnten auch in allen drei darauf untersuchten Pilzen nachgewiesen werden.

Zum Nachweis des Cholesterins wurden die Pilze mit Ather ausgezogen, nach Verdunsten desselben der Rückstand mit alkoholischer Kalilauge gekocht, überschüssiges Ätzkali durch Einleiten von Kohlensäure neutralisiert und der Alkohol vertrieben. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser aufgenommen und mit Äther ausgeschüttelt, welcher das Cholesterin aufnahm und nach dem Verdunsten fast rein zurückließ. Es wurden dann genau dieselben Reaktionserscheinungen beobachtet,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Archiv der Pharm. 187, pag. 36. 1886.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Fromme, Pharm. Kal. 1882/83.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. T. 14, p. 149.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Ebenda T. 15, p. 213.

wie bereits bei Polysaccum beschrieben wurde, und auf diese Weise konnte das Vorkommen des Cholesterins auch im Boletus edulis und Cantharellus eibarius bewiesen werden.

Noch einfacher ist der Nachweis des Lecithins. Dabei kann man sich im ätherischen oder Chloroformauszuge der darauf zu untersuchenden Pflanzen auf den Nachweis des Gehaltes an Phosphorsäure beschränken. Der Verdunstungsrückstand vom Ätherauszuge der bei 1000 getrockneten Pilze wurde mit Soda und Salpeter geschmolzen, die Schmelze mit Wasser aufgeweicht, mit Salpetersäure übersättigt und mit Ammoniummolybdatlösung auf Phosphorsäure geprüft. Bei allen drei Pilzen konnte dieselbe hierin konstatiert werden, und da die Phosphorsäure, welche sich im Ätherauszuge findet, nicht von anorganischen Verbindungen herrühren kann, so ist hierdurch das Vorkommen auch von Lecithin in den drei genannten Pilzen erwiesen.

# Arbeiten der Pharmakopöe-Kommission des Deutschen Apotheker-Vereins.

### Neuere Arzeneimittel. Guajacolum.

Guajakol.

Eine klare, farblose, lichtbrechende, ölige Flüssigkeit von eigenartigem, aromatischem Geruche und dem spez. Gewicht 1,117. Sie siedet bei 2010, löst sich in 200 Teilen Wasser und läßt sich mit Weingeist, Äther, Schwefelkohlenstoff klar mischen. Die weingeistige Lösung färbt sich durch wenig Eisenchlorid blau, durch einen größeren Zusatz desselben grün.

1 Volumteilen Guajakol gebe mit 2 Volumteilen Petroleumbenzin eine trübe Mischung, welche sich jedoch auf weiteren Zusatz von 6 Volumteilen des Benzins bei 150 klärt. Mit der doppelten Volummenge Natronlauge muß das Guajakol eine klare Mischung geben, welche sich in der zehnfachen Wassermenge klar und ohne Färbung auflöst. Die Mischung des Guajakols mit der doppelten Volummenge Kalilauge muß nach kurzer Zeit zu einer weißen, krystallinischen Masse erstarren.

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

#### Jodolum.

Jodol.

Ein hellbräunliches, leichtes, zartes, kleinkrystallinisches Pulver ohne Geruch und Geschmack, beim Erhitzen violette Joddämpfe ausstoßend, kaum in Wasser, in 1 Teil Äther, sowie in 14 Teilen kalten, 4 Teilen heißen Weingeistes löslich.

An der Luft geglüht verbrenne es ohne Rückstand; mit Wasser geschüttelt liefere es ein farbloses Filtrat, welches durch Silbernitrat nicht verändert wird. 0,1 g Jodol, mit 10 ccm Chlorammoniumlösung erhitzt und heiß filtriert, gebe eine Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert wird.

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

#### Phenacetinum.

Phenacetin.

Ein weißes, glänzendes, krystallinisches Pulver ohne Geruch und Geschmack, bei 135° schmelzend, kaum löslich in kaltem Wasser, mit etwa 80 Teilen siedenden Wassers, mit 9 Teilen kalten und 2 Teilen siedenden Weingeistes neutrale Lösungen gebend. Von Schwefelsäure wird es ohne Färbung aufgenommen, von Salpetersäure gelb gefärbt. Wird 0,1 g Phenacetin mit 5 ccm Salzsäure kurze Zeit gekocht, so nimmt die nach dem Erkalten abfiltrierte und mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnte Flüssigkeit auf Zusatz eines Tropfens Kaliumchromatlösung in kurzer Zeit rubinrote Färbung an.

Beim Erhitzen schmilzt das Phenacetin und verbrennt angezündet mit leuchtender Flamme ohne Rückstand.

0,1 g Phenacetin, in 10 ccm heißen Wassers gelöst, gebe nach dem Erkalten ein Filtrat, welches nicht getrübt wird, wenn man ihm Bromwasser bis zur Gelbfärbung zusetzt.

#### Sulfonalum.

Sulfonal

Farblose, säulenförmige, luftbeständige Krystalle ohne Geruch, bei 125,5° schmelzend und angezündet mit leuchtender Flamme und unter Verbreitung des Geruchs nach verbrennendem Schwefel ohne Rückstand flüchtig. Das Sulfonal löst sich in 500 Teilen kalten, in 15 Teilen

siedenden Wassers, in 65 Teilen kalten, in 2 Teilen siedenden Weingeistes, sowie in 135 Teilen Äther, neutrale Flüssigkeiten liefernd. Mit Holzkohlenpulver erhitzt, entwickelt es sauer reagierende Dämpfe und einen durchdringenden, widrigen Geruch.

Die heifs bereitete wässerige Lösung (1 = 50) sei geruchlos; nach dem Erkalten von den ausgeschiedenen Krystallen getrennt, werde sie weder durch Baryumnitrat noch durch Silbernitrat verändert und durch Schwefelammonium in keiner Weise getrübt; 1 Tropfen der volumetrischen Kaliumpermanganatlösung werde durch 10 ccm der erkalteten Lösung nicht sofort entfärbt.

### Ozongehalt der Seeluft. Nach Wurster's Verfahren bestimmt von H. E. Schelenz, Rendsburg.

Nachdem ich seiner Zeit (vergl. Archiv d. Pharm. 1886, Bd. 224,

S. 1015) Untersuchungen der Luft, im speziellen der Seeluft, auf Ozon mit Hilfe des Schönbein'schen Ozonometers angestellt, schien es mir angebracht, dieselben nach dem präciseren Verfahren von Casimir Wurster zu wiederholen. Dasselbe gründet sich darauf, daß "die Oxydation des Tetramethylparaphenylendiamins zu dem blauen Farbstoff — seinem Oxydationsprodukt — quantitativ durch Aufnahme eines Sauerstoffatoms vor sich geht. Da die weitere Oxydation zu dem farblosen Produkt durch die Einwirkung sechs weiterer Sauerstoffatome erfolgt, so können sowohl diese Farbstoffbildung als die Entfärbung durch weitere Oxydation als Maß des vorhandenen aktiven Sauerstoffs benutzt werden. 1 Die Abschätzung der Farbenreaktion geschieht an der Hand einer von Th. Schuchardt in Görlitz auf Wurster's Veranlassung hergestellten Skala von acht Farbentönungen, die in der

zu dem Preise von 6,30 Mark (!) zu beziehen.

Art fixiert sind, daß Normaljodlösung auf Tetrapapier — Filtrierpapier mit einer Lösung des Tetramethylparaphenylendiamins getränkt — einwirken gelassen wird. Diese Skala ist inkl. einer Portion Tetrapapier

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ber. d. chem. Ges. 1888 Nr. 5, p. 921: Casimir Wurster, Anwendung des Tetramethylparaphenylendiamins zur quantitativen Schützung des aktiven Sauerstoffs.

Im übrigen auf die oben citierte Originalabhandlung verweisend, bemerke ich nur, daß Wurster die Untersuchung der Luft in folgender Art ausführen läßt: Mittels eines Aspirators wird eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Luft durch eine 6 mm weite Glasröhre gesaugt, die an ihrem Ende mit einem Stückchen Tetrapapier (durch Überbinden) verschlossen ist. Bei allzu trockenem Wetter ist es nötig, das Papier vor Anstellung der Untersuchung mit etwas verdünntem Glycerin anzufeuchten. Der entstandene Fleck ist mit der Farbenskala zu vergleichen.

Nach Wurster genügten in Berlin 5 bis 20 l Luft, um eine deutliche Färbung zu erhalten, und er fand, "daß daselbst die Luft nur äußerst geringe Mengen Ozon enthielt". Er erhielt nämlich öfter schon mit 10 l Luft No. II der Skala, also auf einen Liter berechnet 1,6 mg aktiven Sauerstoff. "Die tiefsten Tönungen, einem Tropfen 1/250-Normaljodlösung entsprechend (also No. I der Skala), erhielt er in 5 l Luft, in der obersten feinen Nebelschicht, die von der Sonne direkt bestrahlt wird" — also auf einen Liter Luft berechnet 6 mg aktiven Sauerstoff.

Im allgemeinen durfte nun anzunehmen gewesen sein, und ich war dessen auf Grund meiner ehemaligen Versuche völlig sicher, daß die Luft auf dem platten Lande oder in kleinen Städten ozonreicher sein würde als in Berlin, und daß die Seeluft die ozonreichste sein müsse.

Meine Versuche haben nun die mich aufs höchste überraschende Thatsache ergeben, daß die Luft am Strande von St. Peter (wie ich in meiner oben angeführten Arbeit beschrieben, auf der holsteinschen Halbinsel Eiderstedt gelegen und nächst Sylt und Helgoland wohl der Badeort, der die beste Nordseeluft hat) wohl dreimal so ozonhaltig ist als die Luft in Rendsburg, einer kleineren, dabei in Bezug auf Ozonreichtum sehr günstig, weil von größeren Wasserflächen umgeben, gelegenen Stadt, daß sie aber viel ozonärmer ist als die Berliner Luft.

Ich habe nämlich in einer größeren Zahl von Versuchen (ca. 24) am Meeresstrand von St. Peter beim Durchstreichenlassen von einem Liter Luft stets die Farbtönungen V im Maximum, VII im Minimum erhalten, was nach der Tabelle einem Gehalt von 0,24 bis 1,6, im Mittel 0,92 mg, aktivem Sauerstoff im Liter entspricht. Hier in Rendsburg musste ich selbst auf dem Kirchturm oder dem Dach meines Hauses experimentieren, um eine Reaktion zu erhalten, und zwar gaben 4 l

Luft bei vielen Versuchen No. VII der Skala, entsprechend 0,24 mg oder auf 1 l berechnet 0,06 mg Ozon. Das stimmt recht gut mit meinen älteren Versuchen und gibt eine Erklärung für den Lufthunger, der den Sommerfrischler überfällt, wenn er aus dem Seebade wieder in seiner Stadt enge Gassen und noch engere Wohnräume zurückkehrt. Für den Ozonreichtum Berlins dagegen fehlt mir vorerst jede Deutung. Daß sie auf einen Mangel in meinen Experimenten zurückzuführen ist, möchte ich bezweifeln. Dieselben sind jedenfalls streng nach Wurster's Angaben ausgeführt.

## Aus dem Pharmaceutischen Laboratorium der Reichs-Universität Gröningen.

#### Zum Nachweis des Antifebrins im Phenacetin.

Von M. J. Schröder.

Unter den empfohlenen chemischen Reaktionen, diese beiden neuen Heilmittel neben einander nachzuweisen, gibt es bis jetzt nur sehr wenige, die ein annähernd gutes Resultat liefern. Die große Übereinstimmung im Äußeren und in ihrer Wirkung auf den Organismus (beide sind ja Antipyretica und Antineuralgica) erklärt wohl einigermaßen die Furcht, das viel teurere Phenacetin werde mit Antifebrin verfälscht werden. Eine solche Verfälschung ist gar nicht bedeutungslos auf die Wirkung, wenn auch die Hauptwirkung dieselbe, die Nebenwirkung ist eine andere.

Beide Stoffe spalten sich teilweise im Organismus; aus Phenacetin entstehen dabei zwei nicht giftige Stoffe, nämlich Phenetidin  $C_6 H_4 < \frac{OC_2 H_5}{N H_2} \text{ und Paraamidophenol } C_6 H_4 < \frac{OH}{N H_2}, \text{ während Antifebrin bei jener Spaltung das giftige Anilin bildet.}$ 

Die Spaltung im Organismus brachte mich auf den Gedanken, folgende Reaktion zu versuchen.

Ich versuchte, das Antifebrin in Anilin und nachher in Phenol zu verwandeln und letztgenannten Stoff durch die Plugge'sche Reaktion nachzuweisen.

Zu diesem Zweck wurde mit verdünnter Säure gekocht, wobei sich das Antifebrin in Anilin und Essigsäure spalten sollte:

 $C_6H_5NH$ .  $CH_3CO + H_2O + HNO_3 = C_6H_5NH_2HNO_3 + CH_3COOH$ .

Danach wurde das Anilin durch eine Behandlung mit  $\mathrm{HNO}_2$  in die Diazoverbindung verwandelt:

$$C_6H_5NH_2HNO_3 + HNO_2 = C_6H_5N \cdot N \cdot NO_3 + 2H_2O$$

welche sich durch weiteres Kochen spaltete in Stickstoff und Phenol:

$$C_6H_5N \cdot N \cdot NO_3 + H_2O = C_6H_5OH + 2N + HNO_3.$$

Diese Reaktion gelang außerordentlich gut. Nach einigem Kochen mit dem Plugge'schen Reagens zeigte sich bald die rote Farbe. Nun mußte erwiesen werden, daß das Phenacetin, das man ansehen kann als Antifebrin, worin H durch  $OC_2H_5$  ersetzt worden, bei obengenannter Behandlung nicht ebenso ein Spaltungsprodukt liefert, welches mit dem Plugge'schen Reagens rot gefärbt wird.

Würde nämlich in Phenacetin eine Gruppe OH eingeführt, so wäre es möglich, daß man auch damit die Plugge'sche Reaktion erhalten würde, da von Nasse nachgewiesen worden ist, daß diese Reaktion für viele aromatische Körper mit einer Gruppe OH gilt.

Dies geschieht jedoch nicht. Schon beim Anfang der Reaktion entstand eine gelbe Farbe, die stets bestehen blieb.

Dieselbe Farbe entstand auch, wenn man unverändertes Phenacetin mit verdünnter Salpetersäure kochte.

Jetzt galt es nachzuspüren, welches die geringste Quantität Antifebrin sei, die sich durch diese Reaktion mit Sicherheit in Phenacetin nachweisen läßt.

Das Resultat vieler Untersuchungen ist folgendes:

Zwei Prozent Antifebrin kann man mit positiver Sicherheit nachweisen, wenigstens wenn man nicht weniger als 0,5 g Phenacetin untersucht, das heißt: Soll die Reaktion deutlich sein, so sind wenigstens 10 mg Antifebrin nötig.

Die Ausführung der Reaktion ist folgende:

Man kocht in einem Proberöhrchen 0,5 g Phenacetin mit 5 bis 8 ccm Wasser, kühlt ab (wodurch der größte Teil des Phenacetins wieder auskrystallisiert) und filtriert.

Dieses Filtrat wird nach Zusatz von  $\mathrm{KNO}_2$  und verdünnter  $\mathrm{HNO}_3$  gekocht; dann fügt man ein paar Tropfen des  $\mathrm{Plugge}$ 'schen Reagens hinzu und kocht die Mischung noch einmal. Wenn keine rote Färbung auftritt, so ist das Antifebrin vollständig abwesend oder die Quantität

ist geringer als 2 Proz., und letzteres wird bei Verfälschungen wohl nicht stattfinden. Kleinere Quantitäten Antifebrin geben eine gelbe Farbe, welche sich nicht unterscheiden läßt von der, die Phenacetin mit Salpetersäure gibt.

## Eine neue Thymolreaktion.

Von L. van Itallie in Harlingen.

Versetzt man eine Thymol enthaltende Flüssigkeit mit einigen Tropfen Sol. Hydrat. Kalici und soviel Jod-Jodkaliumlösung, daß die Flüssigkeit gelb gefärbt ist, also nur wenig freies Jod enthält, und erwärmt gelinde, dann entsteht eine schöne rote Farbe.

Diese nimmt langsam an Intensität zu, hält aber nicht Stand.

Die Farbe verschwindet nämlich beim Stehen oder stärkerer Erwärmung, während dann ein farbloser Niederschlag auftritt.

Die Reaktion ist sehr empfindlich, denn ich erhielt bei Anwesenheit von  $0.05~\rm mg$  Thymol in 1 ccm Wasser ( $^1/_{20\,000}$ ) noch deutliche Rotfärbung.

Verschiedene andere Phenole, welche ich untersucht habe, gaben die Reaktion nicht.

## B. Monatsbericht.

### Pharmaceutische Chemie.

Bromäthyl und Bromäthylen. In den "Therap. Monatsh." wird über einen Fall berichtet, in welchem ein Arzt behufs Zahnextraktion eine Frau mit Bromäthyl narkotisieren wollte; es erfolgte, trotzdem nach und nach 100 g Flüssigkeit verbraucht wurden, keine Narkose, wohl aber trat nach ein paar Stunden andauerndes Erbrechen ein mit Totenblässe, starkem Kopfschmerz, Ohrensausen u. s. w. Es stellte sich später heraus, dafs nicht Bromäthyl, sondern Bromäthylen zur Verwendung gekommen war. Es mag deshalb wiederholt auf den großen Unterschied dieser beiden, sich in ihren Namen so sehr ähnelnden Präparate aufmerksam gemacht sein.

Bromäthyl, Äthylbromid, Aether bromatus,  $C_2H_5Br$ , ist eine völlig flüchtige, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit von 1,385 bis 1,390 spez. Gewicht, welche bei 38 bis 39° siedet; es wird bereitet durch Destillation von Bromkalium und Schwefelsäure mit Alkohol. (Vergl. die ausführlichen Mitteilungen über Bromäthyl im Archiv Bd. 225, p. 584.)

Bromäthylen, Äthylenbromid,  $C_2H_4Br_2$ , ist eine farblose, chloroformähnlich riechende Flüssigkeit von 2,160 spez. Gewicht, welche bei 1310 siedet; es wird ähnlich dem Äthylenchlorid (Elaylchlorid, Liquor Hollandicus, in Pharm. Germ. I offizinell) durch Zusammenbringen von Äthylengas mit Brom bereitet.

Nur das Bromäthyl findet als Anästheticum Verwendung; es dürfte sich empfehlen, daß dem schon früher gemachten Vorschlage, das Bromäthyl seitens der Ärzte und Apotheker gleichmäßig und ausschließlich als "Aether bromatus" zu bezeichnen, Folge gegeben würde; jedenfalls möge man alle zweifelhaften Kürzungen des Namens vermeiden. (Nach Pharm. Centralh.)

Über Codeïn. Codeïn ist im Opium zu 0,3 bis 0,5 Proz. enthalten und wird als Nebenprodukt bei der Fabrikation des Morphins gewonnen. Seine Reindarstellung auf diesem Wege ist indes mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden wegen der großen Menge der Opiumextraktivstoffe und wegen der leichten Zersetzbarkeit des Codeïns in alkalischer Lösung. Seit einigen Jahren wird nun das Codeïn auch auf synthetischem Wege, durch Umwandelung des Morphins, dargestellt. Codeïn ist anzusehen als ein Morphin, in welchem an Stelle einer Hydroxylgruppe eine Methoxylgruppe getreten ist:

Morphin =  $C_{17}H_{18}NO_2OH$ , Codeïn =  $C_{17}H_{18}NO_2(OCH_3)$ .

Die Einführung der Methylgruppe in das Morphin bewirkte Grimaux in üblicher Weise mittels Natriumhydroxyd und Jodmethyl. Dott wendet an Stelle des Jodmethyls das Chlormethyl an; er leitet dieses Gas in eine wässerige Lösung von Morphin und Natriumhydroxyd, zu welcher Alkohol hinzugefügt ist: der Alkohol wird dann verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und daraus das Codeïn mittels Chloroform ausgezogen.

A. Knoll schlägt einen anderen Weg der Methylierung ein, indem er an Stelle des Chlormethyls methylschwefelsaures Salz anwendet. Die Reaktionsmasse wird in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und das Codeïn von etwa unzersetzt gebliebenem Morphin durch Fällen mit Ammoniak getrennt, welches bei einiger Verdünnung das Codeïn in Lösung läfst. Aus dieser Lösung kann es durch Äther, Benzol, Chloro-

form aufgenommen werden.

Das auf diesem Wege erhaltene Codeïn ist chemisch rein, frei von allen Nebenalkaloiden und stimmt in allen physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie in seiner physiologischen Wirkung mit dem natürlichen Codeïn aus Opium vollständig überein. Das Codeïn bildet wasserhelle, durchsichtige, rhombische Säulen, schmilzt bei 155°, ist in 17 Teilen heißen, in 85 Teilen kalten Wassers löslich, löst sich ferner leicht in Alkohol, Ather, Benzol und Chloroform; in verdünntem Ammoniak ist es ziemlich löslich, unlöslich dagegen in Kalilauge, während Morphin davon leicht aufgenommen wird. Es hat stark basische Eigenschaften und verbindet sich mit Säuren zu gut charakterisierten Salzen. Das Codeïn verdient medizinischerseits entschieden eine größere Beachtung, als ihm seither zu teil geworden ist, es wirkt ebenso sicher wie Morphin, aber weit weniger gefährlich und verhängnisvoll. Man gibt es in Pillen- oder Syrupform, zu Pulvern eignet es sich weniger seines bitteren Geschmackes wegen; zur subcutanen Injektion ist das phosphorsaure Salz (Codeïnum phosphoricum), welches sich schon in 4 Teilen Wasser löst, am besten geeignet. Die französische Vorschrift für Sirop de Codéine lautet: Codeïni 0,2, Alcoholis 5,0, Syrupi simpl. 95,0; man gibt ihn efslöffelweise bei Hustenreiz etc. (Pharm. Centralh. 30, p. 39.)

Morphinhydrochlorid und Bittermandelwasser. Zu den Ausführungen von H. Warnecke (Archiv, 1. Februarheft) über den Grund der Ausscheidung von Oxydimorphin in Lösungen von Morphinhydrochlorid in Bittermandelwasser bemerkt C. Neufs, dass die Abscheidung unter dem Einflusse des direkten Sonnenlichtes oft schon in 24 Stunden erfolge. so dass die weit langsamer eintretende Mitwirkung des Glasalkalis ausgeschlossen erscheine; um größere Haltbarkeit derartiger Lösungen zu erzielen, sei die Hauptsache, dieselben in dunklen Gläsern zu dispensieren bezw. aufzubewahren. H. Warnecke entgegnet hierauf von neuem, dass er als das Hauptagens für das Zustandekommen der Reaktion die Alkalität weichen Glases und nicht das Licht ansehen müsse, ohne indes demselben eine wichtige Rolle bei diesem Prozefs absprechen zu wollen; die Vorführung von Beobachtungen, die unter dem Einflusse des direkten Sonnenlichtes gemacht worden seien, habe jedoch keinen Zweck, da es in praxi wohl keinem Patienten einfallen dürfte, seine ihm vom Arzte verordneten Morphintropfen dem direkten Sonnenlichte auszusetzen. C. Neufs bleibt in seiner nochmaligen Erwiderung dabei stehen, dass sich sorgfältig bereitete Lösungen wochenlang in den verschiedensten Glassorten unverändert halten, sobald sie durch die Glassorte selbst oder durch sonstigen Abschluß vor Licht geschützt werden, und empfiehlt auf Grund seiner Versuche wiederholt die Dispensation der Morphinlösungen in dunklen Gläsern. (Pharm. Zeit. 34, p. 66, 81, 105.)

Meconarceïn. Meconsaures Narceïn. E. Merck hat das vor kurzem in Frankreich neu aufgetauchte und von Laborde als Ersatz des Morphins empfohlene Meconarceïn, dessen Zusammensetzung, wie es schien, vom Fabrikanten absichtlich unklar angegeben wurde, einer genauen Unter-

suchung unterworfen und schreibt darüber:

Das Meconarceïn wird als eine neutrale gelbe Lösung, welche in Glasröhren eingeschlossen ist, unter dem Namen "Solution sterilisée et titrée d'alcaloides méco-narcéiques" in den Handel gebracht. Beim Öffnen bemerkt man einen starken Geruch nach Kampfer, welcher jedenfalls zum Zweck der Sterilisierung zugesetzt ist. Von den dem Opium entstammenden therapeutisch wichtigen Alkaloiden wurden mit Sicherheit nachgewiesen Codeïn, welches ein Drittel bis die Hälfte der Gesamt-Alkaloidmenge (0,005 g pro 1 ccm) ausmacht, und Narceïn, jedoch in geringerer Menge als Codeïn. Die Basen sind an eine in Äther lösliche Säure gebunden, zu deren Erkennung das vorhandene Material nicht ausreichte. Meconsäure wurde nicht gefunden.

Das von einer deutschen Firma unter dem Namen Meconarcein in Form eines weißen Pulvers in den Handel gebrachte Präparat, welches die Formel C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>16</sub> bezw. C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>9</sub>. C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub> haben sollte und dieser entsprechend für meconsaures Narcein erklärt wurde, ist nach E. Merck ein mechanisches Gemenge von Meconsäure und Narcein, dessen Schmelzpunkt bei 110° liegt. Versucht man die Mischung in Lösung zu bringen, so tritt chemische Bindung ein; das umkrystallisierte Produkt

schmilzt bei etwa 1260 unter Zersetzung (Gasentwickelung).

Das von E. Merck selbst dargestellte neutrale meconsaure Narceïn ist ein Pulver von citronengelber Farbe, in kochendem Wasser ziemlich löslich, schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in 50 proz. Weingeist. Es schmilzt unter Zersetzung bei etwa 126°, ist also mit der aus oben erwähntem Gemenge dargestellten Verbindung identisch. Das Salz reagiert, wie alle, auch die chemisch neutralen Narceïnsalze, sauer. Es wird dargestellt durch Vereinigung von 1 Molekül Meconsäure mit 1 Molekül Narceïn. Da Narceïn eine einsäurige Basis ist, Meconsäure dagegen eine zweibasische Säure, so müßte eigentlich das neutrale

meconsaure Narceïn 2 Moleküle Narceïn und 1 Molekül Meconsäure in sich vereinigen. Versucht man aber eine derartige Verbindung herzustellen, so zeigt sich, daß aus der Lösung zunächst gelbe Nadeln anschießen, nachher weiße, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Schüppchen; erstere sind reicher an Meconsäure als die Schüppchen. Ein völlig homogenes Produkt kann, wie erwähnt, nur aus 1 Molekül Meconsäure und 1 Molekül Narceïn erhalten werden. (Pharm. Zeit. 34, p. 90.)

Glycerina alcoholisata nennt H. Hager ein Gemisch aus gleichen Teilen Glycerin von 1,259 bis 1,262 spez. Gewicht und absolutem Alkohol, welches als Identitätsreagens für mehrere ätherische Öle dienen, gleichzeitig auch Verfälschungen derselben mit Weingeist, Terpentinöl, Benzin, Benzol, Mineralölen, fetten Ölen u. s. w. erkennen lassen soll. Eine Reihe ätherischer Öle gibt nämlich zu 1 Volum mit 2 Volumen des Reagens gemischt und bei einer Wärme von 16 bis 20° agittert sofort oder nach einer Minute eine klare Flüssigkeit, nicht aber eine andere Reihe der ätherischen Öle; in letztere Reihe gehören Terpentinöl, Steinöl, auch Petrolbenzin. Verfasser bringt dementsprechend sämtliche ätherischen Öle in zwei Reihen; beide Reihen aber sind, wie es bei dem Charakter der ätherischen Öle und der verschiedenen Art ihrer Verfälschung gar nicht anders zu erwarten ist, so sehr mit Ausnahmen durchsetzt, dafs eine praktische Verwertbarkeit des Reagens, vorläufig wenigstens, ganz ausgeschlossen erscheint. (Pharm. Centrall. 30, p. 65.)

Arsenhaltiges Glycerin. Aufmerksam gemacht durch eine Mitteilung von Jahns (Archiv, Band 226, p. 1084) über Glycerin mit Arsengehalt, der, wie Jahns meinte, wohl nur ein zufälliger gewesen sein werde, hat E. Ritsert 7 verschiedene Sorten Glycerin, darunter bestbekannte Marken, auf Arsen geprüft und gefunden, dafs sämtliche Sorten die Arsenreaktion in stärkerem oder schwächerem Maße zeigten. Die Prüfung geschah nach der scharfen Gutzeit'schen Methode in folgender Weise: Nachdem die absolute Reinheit des zu verwendenden Zinks festgestellt war, wurde in einem langen Reagiercylinder 1 ccm Glycerin mit dem gleichen Volum Wasser, 15 Tropfen Salzsäure und 0,6 g Zink versetzt, wodurch eine gleichmäßige nicht zu stürmische Wasserstoffentwickelung erfolgte. Die Öffnung des Reagiercylinders wurde mit Filtrierpapier verschlossen, welches mit konzentrierter Silbernitratlösung (1:1) befeuchtet war. In dieser Weise wurden die 7 Proben Glycerin behandelt und zur Kontrolle noch ein Versuch ohne Zusatz von Glycerin beigegeben.

Bei den meisten Proben zeigte sich schon nach wenigen Minuten bis nach einer Viertelstunde ein dichter gelber Überzug auf dem Silbernitratpapiere, andere bewirkten erst nach 2 Stunden einen schwach gelblichen Anflug; das Silbernitratpapier des Kontrollversuches war ohne die geringste Gelbfärbung geblieben. Dals die gelbe Färbung nicht von Schwefelwasserstoff oder Phosphorwasserstoff herrührte, wurde noch besonders festgestellt.

Ohne Zweifel stammt der Arsengehalt des reinen Glycerins aus der in den Stearinfabriken zum Zersetzen der Fette benutzten Schwefelsäure und ist durch die jetzigen Reinigungsmethoden des Rohglycerins nicht vollständig zu entfernen. Die Technik wird auf Mittel und Wege sinnen müssen, um für den medizinischen Gebrauch ein absolut arsenfreies Glycerin herzustellen. Da das Arsen als arsenige Säure im Glycerin vorhanden ist, so kann die auf Seite 32 beschriebene Prüfung des Glycerins mit ammoniakalischer Silberlösung auch dazu dienen, einen etwaigen Arsengehalt festzustellen, indem beim Erhitzen je nach dem Arsengehalt ein Spiegel, Ausscheidung grauen Pulvers oder eine opalisierende Trübung der Flüssigkeit entstehen wird.

Nach dem oben Gesagten darf man nunmehr eine Prüfung des Glycerins auf Arsen nicht unterlassen. Beiläufig bemerkt Verfasser noch, daß, während mit dem Marsh'schen Apparate  $^{1}/_{100}$  mg Arsen nachgewiesen werden kann, die Gutzeit'sche Reaktion noch  $^{1}/_{1000}$  mg deutlich anzeigt. (Pharm. Zeit. 34, p. 104.)

Die Bestimmung des Glycerins im Wein führte B. Weigert in folgender Weise aus: Von nichtsüßen Weinen werden 100 ccm durch Verdampfen auf dem Wasserbade in einer geräumigen, nicht zu flachen Porzellanschale auf 3 bis 5 ccm (je nach dem Extraktgehalte des Weins) gebracht, erkalt e gelassen und sodann mit 3 bis 5 g fein gepulverten gelöschten Kalkes sorgfältig vermengt. Das Gemisch wird in derselben Schale zu wiederholten Malen mit Alkohol ausgekocht, die Lösung filtriert. schliefslich der mit Hilfe eines Pistills zerriebene Rückstand selbst auf das Filter gebracht und mit heißem Alkohol ausgewaschen. Das 150 bis 200 ccm betragende weingeistige Filtrat wird in einem Kölbchen im Wasserbade verdunstet (man kann auch, ohne der Genauigkeit der Bestimmung Eintrag zu thun, die Hauptmenge des Alkohols abdestillieren), bis ein zähflüssiger Rückstand verbleibt, welcher mit 10 bis 20 ccm absoluten Alkohols aufgenommen wird. Man setzt noch 15 bis 30 ccm Äther hinzu, läfst bis zur Klärung stehen, gibt die klar abgegossene, nötigenfalls filtrierte Flüssigkeit in das für die Wägung bestimmte Kölbchen. verdunstet im Wasserbade, bis der Rückstand dickflüssig zu werden beginnt, und trocknet nun im Wassertrockenschrank so lange, bis ein weiteres halbstündiges Trocknen nur einige Milligramme Differenz ergibt, was in etwa 21/2 Stunden erreicht sein wird.

Von Süfsweinen (über 5 g Zucker in 100 ccm Wein) werden 100 ccm in einer Porzellanschale zur Syrupsdicke eingedampft, die noch warme Flüssigkeit wird in ein Kölbehen gegeben, mit erwärmtem Alkohol nachgespült und dann noch so viel Alkohol zugefügt, daß die Gesamtmenge desselben 100 ccm beträgt. Nun erwärmt man im Wasserbade gelinde, damit sich die ganze Masse löse, setzt nach dem Abkühlen das anderthalbfache Volum Äther hinzu, schüttelt gehörig und läßt in der Kälte absetzen. Hierauf gießt man die Lösung ab, wiederholt die Extraktion noch einmal mit kleineren Mengen Alkohol unter Zusatz der anderthalbfachen Menge Äthers, verdunstet die vereinigten Flüssigkeiten in einer Porzellanschale und behandelt den Rückstand wie oben mit Kalk u. s. w. Das erhaltene Glycerin ist in diesem Falle stets quantitativ auf Zucker zu prüfen und letzterer eventuell in Abzug zu bringen. (Zeit. f. angew. Chemie 1889, p. 54.) (Siehe auch Arichiv d. Pharm. Bd. 210 S. 408.)

Von der Benutzung des denaturierten Spiritus als Brennstoff war abgeraten worden (Archiv, Seite 34 dieses Jahrgangs), weil derselbe vermöge seines Gehaltes an, als Denaturierungsmittel dienendem, Pyridin die Metallteile der Spirituslampen zerstöre. J. Sichen kell macht darauf aufmerksam, daß dieser Übelstand nicht sowohl dem Pyridin an sich zuzuschreiben sei, sondern dem Zusatz von Säuren, durch welchen viele Händler den schlechten Geruch des denaturierten Spiritus zu "verbessern" trachteten, in Wahrheit aber, da die beabsichtigte Neutralisierung der Pyridinbasen meist nicht herbeigeführt wurde, dem Spiritus einen Überschuß von Säure zuführten, der selbstverständlich die Metallteile der Spirituslampen angreifen mußte. Nachdem übrigens durch den Bundesrat jeder Zusatz zum denaturierten Spiritus, durch welchen das Denaturierungsmittel ganz oder teilweise aus dem Spiritus ausgeschieden oder durch welchen die Wirkung des Denaturierungsmittels in Bezug auf Geschmack verändert wird, verboten worden sei, sei jetzt auch der angesäuerte Spiritus aus dem Handel verschwunden und hiermit die

eingangs erwähnte Klage über den denaturierten Spiritus hinfällig geworden. (Zeit. f. angew. Chemie 1889, p. 66.)

Zur Prüfung von Adeps. Die Verfälschung von Schweinefett mit Baumwollsamenöl hat derartig überhand genommen, daß E. Ritsert von 15 in Frankfurt a. M. entnommenen Proben 11 mit Baumwollsamenöl versetzt fand. Unter den zum Nachweis von Baumwollsamenöl empfohlenen Methoden fand Verfasser die mit alkoholischem Silbernitrat für Adeps besonders empfehlenswert und er schlägt vor, die von der Pharmakopöe vorgeschriebene Prüfung von Adeps in folgender Weise zu vervollständigen:

"Mit dem gleichen Volumen einer 2 proz. alkoholischen Silbernitratlösung 5 bis 8 Minuten gekocht, muß es vollständig klar und farblos

bleiben."

Ist Baumwollsamenöl vorhanden, so tritt je nach der Menge desselben eine gelbe, graugrüne oder braune Färbung ein; sind schleimige Substanzen vorhanden, so wird die Silberlösung ebenfalls reduziert, und ist Kochsalz zugemischt, so entsteht der käsige Niederschlag von Chlorsilber. Die zu verwendende Silberlösung muß mit 0,5 proz. Salpetersäure angesäuert sein. (Pharm. Zeit. 34, p. 73.)

Ueber Pyrodin. Unter diesem Namen wurde vor einiger Zeit von England aus das Acetylphenylhydracin als Antipyreticum warm empfohlen; es sollte alle ähnlichen Mittel, Antifebrin, Antipyrin, Phenacetin, an Wirksamkeit weit übertreffen. Zunächst hat sich herausgestellt, daß das zu den ersten Versuchen benutzte Pyrodin kein reines Acetylphenylhydracin gewesen ist, sondern ein Gemenge von diesem mit anderen Substanzen; anderweite Versuche haben aber auch ergeben, daß das "Pyrodin" sehr unsicher in seiner antifebrilen Wirkung ist und dabei so unangenehme Nebenwirkung besitzt, daß seine Einbürgerung in die Medicin wohl nicht zu erwarten sein dürfte. (Nach Pharm. Centralb. u. a.)

Zur Prüfung des Minium. Nach der Pharmakopöe soll bekanntlich der beim Auflösen der Mennige in Salpetersäure verbleibende Rückstand nicht mehr als 1 Proz. betragen. R. Frühling hat 9 aus verschiedenen Quellen bezogene Sorten Mennige untersucht und gefunden, daß 6 Sorten 1,25 (die einzige aus einer Apotheke bezogene Sorte) bis 9,60 Proz. Rückstand hinterließen und 3 Sorten 17,66 bis 27,10 Proz. Bei den ersteren 6 Sorten bestand der Rückstand aus Thon und feinem Sand, der vielleicht aus schmutzigem Rohmateriale und einem Mangel an Sorgfalt bei der Bereitung herstammt; der Rückstand der übrigen 3 Sorten dagegen erwies sich in der Hauptsache als feinst gemahlener Schwerspat, der offenbar zum Zwecke der Verfälschung beigemischt worden war. (Zeit. f. angew. Chemie 1889, p. 67.) (Auch von mir gefunden. Reichardt.)

G. H.

### Vom Auslande.

Howard T. Painter berichtet über die von ihm hergestellten Präparate aus Pycnanthemum linifolium Pursh., einer Pflanze, welche gegen Dyspepsie, Dysenterie etc. angewendet und in Form eines heißen Aufgusses als Diaphoreticum gebraucht wird. Painter erwähnt ein Extractum fluidum pycnanthemi, aus dem Kraute mit 1 Teil Alkohol und 3 Teilen Wasser hergestellt; ferner einen Syrup. pycnanthemi, welcher aus 25 Teilen Fluidextrakt und 25 Teilen Zuckersyrup bereitet wird. Der Syrup soll gut zu nehmen sein. (Amer. Journ. of Pharm., Dec. 1888, No. 12.)

John Rabenau untersuchte 4 Handelssorten von Guajac-Harz mit folgenden Resultaten:

|   | No. 1                   | No. 2                  | No. 3                 | No. 4                          |
|---|-------------------------|------------------------|-----------------------|--------------------------------|
| Löslich in Petroleumäther Löslich in Äther                            | Proz.<br>0,006<br>52,80 | Proz.<br>0,002<br>73,9 | Proz.<br>0,01<br>66,9 | Proz.                          |
| Behandlung des Ätherextraktes mit KHO, dann HCl; der Niederschlag wog | 29,4<br>9,9<br>6,45     | $54,7 \\ 6,1 \\ 4,75$  | 28,1 $12,2$ $9,75$    | 30,7<br>vollständig<br>Spuren. |

(Amer. Journ. of Pharm., Dec. 1888, No. 12.)

Der Citronenbaum in Florida. Im "Garden and Forest" lesen wir, daß die in Südflorida da und dort sich findenden Citronenbäume Citronen von stattlicher Größe und von der besten Qualität hervorbringen. Ananas und Kokosnuß gedeihen bei weitem nicht so gut wie die Citrone. Die produzierten Kokosnüsse sind klein und können nicht konkurrieren mit den von Honduras und anderen centralamerikanischen Staaten auf den Markt gebrachten Früchten. Citronensaft wird in Südflorida fabriziert und trägt nicht wenig zur Hebung des Wohlstandes bei. Es könnte letzteres jedoch noch in weit größerem Maße der Fall sein, wenn rationelle Citronenkulturen angelegt und Präparate der Citrone an Ort und Stelle fabriziert würden. Der Berichterstatter des "Garden and Forest" klagt daher nicht mit Unrecht, daß gerade der Hauptbedarf an Citronen aus fernen überseeischen Ländern auf dem Seewege bezogen werden muß, trotzdem Kultur und Verarbeitung der Produkte mit großem Vorteil im Lande bethätigt werden könnte. (The Drugg. Bull. 1888, Dec.)

Das Museum der Pharmaceutical Society of Great Britain hat von Prof. van Eeden in Haarlem Proben von Massoi-Rinde erhalten, über welche Holmes berichtet. Drei verschiedene Rinden sind es, welche als Massoi-Rinden bezeichnet werden: Die Rinde von Cinnamomum xanthoneuron Bl., Cinnamomum Kiamis Nees. und Sassafras Goesianum T. und B. - Die erste und dritte ist auf Neu-Guinea heimisch, während als Vaterland der zweiten — welche von den Malayen auch "Kayu manis sabrang" genannt wird — Java, Sumatra und Borneo angegeben wird. Alle drei Rinden findet man in den Bazars auf Java, woselbst sie gegen Kolik, Diarrhöe und Krämpfe gebraucht werden. Nach Teysmann und Binnendyk liefert jedoch Sassafras Goesianum allein die echte Massoirinde. Auch Blume ist der Ansicht vorgenannter Autoren, daß die Massoi-Rinde zwar von einer Laurinee, nicht aber von einer dem Genus Cinnamomum angehörigen abstamme. In der Hanbury-Sammlung befindet sich eine Rinde, "Massoibark" signiert, die nach Struktur, Geruch und Geschmack mit der Rinde von Sassafras Goesianum übereinstimmt, Holmes sagt, daß diese Rinde einen Geruch besitzt, der an Zimt und Raute (Ruta graveolens) erinnert; der Geschmack ist beifsend, schwach bitter, im Munde für einige Zeit Wärmegefühl und reichliche Speichel-absonderung hervorrufend. Die Rinde ist 0,5 cm dick, auf dem Quer-schnitt von blasser Farbe, an der Außenseite gekennzeichnet durch schwache Längsfurchen, auf der Innenseite deutlich gestreift. Die Rinde bricht kurz und körnig; die Sclerenchymbündel sind in rechten Winkeln zur Oberfläche angeordnet, die Mittelschicht ist wenig entwickelt. — (Pharm. Journ. and Transact. Dec. 1888, No. 964.)

Unter dem Titel "Some Indian food plants" bringt das "Amer. Journ. of Pharmacy" Berichte aus dem chemischen Laboratorium des Philadelphia College of Pharmacy und bespricht zuerst Sheperdia argentea Nuttal, einen 5 bis 8, ja sogar 16 Fuß hoch werdenden Strauch aus der Familie der Eleagnaceen, welcher an den Ufern des Missouri, in den Staaten Oregon, Nevada, Utah und Montana, Wyoming, Colorado bis Neu-Mexiko vorkommt. Die Frucht ist eine Beere, welche im Juli scharlachrot wird und, weil sauer und ungenießbar, am Strauche hängen bleibt, bis sie durch einige Nachtfröste im Anfange des Oktober süßs geworden und einen sehr angenehmen Geschmack angenommen hat. Die Beeren bilden ein Hauptnahrungsmittel der Utes-, Sioux- und Schwarzfuß-Indianer, welche dieselben roh und gekocht, sowie mit anderen Speisen gemischt konsumieren. Prof. Trimble hat die reifen Beeren untersucht und neben anderen Stoffen 2,4 Proz. freie Säure und 5,4 Proz. Zucker gefunden; er vergleicht seine Analyse mit einer von anderer Seite ausgeführten Untersuchung der Johannisbeeren, welche 2,15 Proz. freie Säure und 6,38 Proz. Zucker enthalten. (Amer. Journ. of Pharm. Dec. 1888, No. 12.)

Forsteronia floribunda liefert nach dem "Kew Bulletin" vorzügliches Guttapercha. Der Saft der auf Jamaika heimischen Pflanze ergibt pro Quart ein Pfund reinen und trockenen Kautschuks, welcher vollständig vulkanisierbar ist und ein dauerhaftes und festes Produkt liefert. — Ebendaselbst finden wir einen Bericht über Copaifera Gorshiana, der Stammpflanze des Inhambane-Kopal. Samen hiervon wurden im Februar 1886 in Kew mit Erfolg gesteckt: daraufhin wurde die Pflanze nach Singapore, Jamaika, Trinidad, Demerara, Tropisch-Australien und Dominika eingeführt. Copaifera Gorshiana liefert nicht nur wohlriechenden Kopal, sondern auch vorzügliches Bauholz. Die Wälder von Copaifera Gorshiana sind in der Heimat aufserordentlich groß und ausgedehnt; die Stämme überragen andere Bäume bedeutend. (Pharm. Journ. and Transact. Dec. 1888, No. 966.)

Über die Blüten von Mutisia viciaefolia Cav. berichtet H. Rusby, welcher diese Labiatiflore in den Anden antraf. Nach Dr. Saac enthalten dieselben neben 7 Proz. Stärke, 0,44 Proz. Dextrin etc., 2,4 Proz. eines bitteren Extraktivstoffes, welchem die Wirkung der Droge zususchreiben ist. Die Indianer verwenden sie bei Herzaffektionen, Epilepsie und ähnlichen Krankheiten. Perreira hat auch bei Hysterie Erfolge erzielt. Im Spitale von Cochabamba wurden Versuche mit der Droge angestellt, welche ergaben, daß dieselbe bei Krankheiten der Respirationsorgane vorzügliche Dienste leistet; besonders aber ist sie ein ausgezeichnetes Mittel gegen die bei Überanstrengung im luftverdünnteren Raume höherer Regionen auftretenden Herzschwächen; während hier Coca als Prophylakticum und Stimulans bei Erschlaffung der Körperkräfte dient, ist die Anwendung der Blüten der Mutisia bei eingetretener Herzschwäche angezeigt. — Von Mutisia sind 36 Species bekannt, welche alle auf den Anden vorkommen und als Tonica und Expectorantia von den Eingeborenen vielfach angewendet werden. (The Drugg. Bull. 1888, Dec., No. 12.)

Über Calophyllum Inophyllum, den Alexandrinischen Lorbeerbaum, welcher in Indien vorkommt und von den Hindus "Sultan Champa", von den Malayen "Punnai" genannt wird, berichtet David Hooper. Der Baum gehört zu den Clusiaceen. Die Samen, aus zwei weißen hemisphärischen Cotyledonen bestehend, liefern in getrocknetem Zustande 68 Proz. fettes Öl, welches gegen Brandwunden und hier und da auch zur Herstellung von Firnissen und Seife dient. In der Medizin wird das

Öl gegen Rheumatismus und verschiedene Hautkrankheiten angewendet. Das Öl besitzt nach Lépine eine grünlich-gelbe Farbe, schmeckt bitter und aromatisch, hat ein spez. Gewicht von 0,942 und wird bei + 50 C. fest; nach Hooper dagegen beginnt es bei + 19° C. zu erstarren und ist bei + 16° vollständig fest bei einem spez. Gewicht von 0,9315. 100 g Öl bedurften zur Bindung der freien Säure 1.89 g Kalihydrat; dieselbe Menge Öl erforderte 19,6 g KHO zur vollständigen Saponifikation. Mit 85 proz. Alkohol konnte dem Öle der grüne Farbstoff und 7 Proz. eines klebrigen Extraktes entzogen werden, welches in verdünnten Alkalien mit orangegelber Farbe löslich war und unverändert durch verdünnte Säuren wieder gefällt wurde. Der grüne Farbstoff lieferte nach Kochen mit Wasser ein cumarinduftendes Filtrat; jedoch konnte kein Cumarin nachgewiesen werden. Hooper kommt nach seinen Untersuchungen zum Schlusse, daß das Öl eine Mittelstellung zwischen trocknendem und nicht trocknendem Öl einnehme, und zwar in gewissen Beziehungen stehe zur Gruppe, welcher das Baumwollensamenöl angehört. (Pharm. Journ. and Transact., Jan. 1889, No. 967.)

Verschiedene Proben von schwefliger Säure sind von Dougall untersucht worden. Nach der englischen Pharmakopöe soll die aus Kohle und Schwefelsäure hergestellte Säure 5 Proz. SO<sub>2</sub> enthalten, und nur Spuren von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Untersuchung ergab folgende Resultate:

|  | spez. Gew. | Proz. SO2 | Proz. H <sub>2</sub> SO |
|--|------------|-----------|-------------------------|
| 1.   | 1,020      | 4,41      | 0,5                     |
| 2.   | 1,023      | 1,27      | 2,0                     |
| 3.   | 1,020      | 0,—       | 2,4                     |
| 4.   | 1,021      | 1,61      | 2,4                     |
| 1.<br>2.<br>3.<br>4.<br>5.<br>6.<br>7.<br>8. | 1,025      | 5,0       | Spur.                   |
| 6.   | 1,017      | 0,55      | 1,4                     |
| 7.   | 1,022      | 0,28      | 3,2                     |
| 8.   | 1,024      | 5,0       | Spur.                   |
|  | 1,021      | 4,75      | 1,0                     |
| 10.  | 1,018      | 1,18      | 2,2                     |
| 11.  | 1,020      | 3,54      | 1,1.                    |

Von diesen 11 Proben entsprechen nur 2 der Vorschrift der Pharmakopöe; Dougall mußte für dieselben überdies sehr hohe Preise zahlen; eine Probe kostete 1 d. die Unze, eine andere  $1^{1}/_{2}$  d., 2 d., 3 d., die schlechteste von allen aber 40 d.! (Pharm. Journ. and Transact., Dec. 1888, No. 965.)

Über die geringe Beständigkeit der Anilintinte wird im "American Grocer" geschrieben und mitgeteilt, daß Dokumente und Kontrakte, welche für längere Jahre abgeschlossen werden, niemals mit Anilintinte zu schreiben sind, da dieselbe mit der Zeit verblaßt und infolgedessen das Geschriebene unleserlich wird. Zu Zeiten der Präsidentschaft des Generals Grant entdeckte ein Beamter desselben, daß Berichte von größter Wichtigkeit zwei Jahre lang mit Anilintinte geschrieben worden waren. Daraufhin kam eine Ordre, wonach sämtliche mit Anilintinte geschriebenen Akten umgeschrieben werden mußten und zugleich das Verbot der Anwendung von Anilintinte für Dokumente etc. (The Drugg. Bull., Dec. 1888, No. 12.)

Einen interessanten Vortrag über "Kuhmilch und die durch dieselbe drohenden Gefahren" hielt A. Gibson auf einem Evening Meeting der Pharmaceutical Society in Edinburgh. Der Vortragende teilt mit, daß er gelegentlich einer Typhusepidemie mit Wasseruntersuchungen beauftragt wurde, da er aber das als gut bekannte Wasser nicht für die Ursache der Epidemie hielt, so suchte er nach anderen Gründen und fand,

dafs gerade in jenen Familien der Typhus auftrete, welche von einer bestimmten Milchwirtschaft die Milch bezogen. Aber hier wurde die Milch mit der größten Reinlichkeit behandelt; auch das Futter konnte keine Ursache der Infektion sein; endlich stellte sich heraus, daßs die Weide der Kühe von einem stagnierenden Wasser — früheren Flußbette — begrenzt war und daß eben dieses Wasser — welches nach der vom Vortragenden vorgenommenen Untersuchung 0,087 Teile freies Ammoniak, 0,136 albuminoides Ammoniak und 68! Teile organische Stoffe in 100 000 Teilen enthielt, von den Kühen viel genommen wurde. — Gibson hält es für zweifellos, daß dieses Wasser im Organismus der Kühe eine für dieselben nicht schädliche Krankheit hervorrief, welche, durch Vermittelung der Milch auf den menschlichen Organismus übertragen, ebenda die typhoiden Erscheinungen hervorrief. Diese Theorie wurde — wie Gibson zum Schlusse mitteilt — inzwischen bestätigt durch einen in der British Medical Association von Brown gehaltenen Vortrag, nach welchem in Carlisle ebenfalls durch die Milch von Kühen, die, wie sich herausstellte, an einem in den Symptomen dem Typhus ähnlichen Fieber erkrankt waren, eine Typhusepidemie veranlasst wurde. (Pharm. Journ. and Transact., Jan. 1889, No. 967.)

Über die **physiologische Wirkung von Borneol** hat Ralph Stockmann (Journal of Physiology Aug. 1888) Versuche angestellt; derselbe kommt zu folgenden Schlüssen:

1. Dafs die Kampfergruppe nahe verwandt ist der Alkoholgruppe hinsichtlich der physiologischen Wirkung; wie die Zahl der Wasserstoffatome abnimmt in den verschiedenen Kampfersorten, so steigt die Tendenz, Gehirnkonvulsionen hervorzurufen.

2. Die pharmakologische Prüfung bestätigt den Wert der Kampferarten in Fällen erhöhter Sensibilität des Rückgrates.

3. Als Herzstimulans ist der Kampfer dem Alkohol nahe verwandt, jedoch mit der Modifikation, daß ersterer direkt die peripheren Gefäße erweitert, eine Wirkung, welche, wie Kobert gezeigt hat, durch Äthylalkohol nicht hervorgerufen wird.

4. Borneol reizt lokal weniger als gewöhnlicher Laurineenkampfer und kann in viel größeren Dosen gegeben werden, ohne daß

Gehirnaffektionen eintreten.

(Amer. Journ. of Pharm., Dec. 1888, No. 12.)

Über Antipyrin berichtet Hinkel im "New York Medical Journal", dass dasselbe bei Nasenkrankheiten angewendet wurde, und kommt zu folgenden Schlüssen:

 Eine Antipyrinlösung besitzt hämostatische Eigenschaften, wenn sie in die Nase eingespritzt wird, allerdings nicht in höherem Grade als Cocaïn.

 Eine 4 proz. Antipyrinlösung kann auf die Nasenschleimhaut appliziert werden mit beruhigendem Einflusse bei reizbaren

Zuständen.

3. Antipyrin ist wirksamer bei Reizungserscheinungen als bei

Entzündungen.

4. Antipyrin steht über dem Cocaïn in der Wirkung, da es keine lokale Gefühllosigkeit und Trockenheit, ebensowenig Schlaflosigkeit und Kopfweh hervorruft.

5. Antipyrin ist jedoch in seiner lindernden Wirkung bei schwereren

Entzündungserscheinungen ungleich.

 Die antiseptischen und stimulierenden Eigenschaften des Antipyrins machen es geeignet zur Anwendung auf frische Wunden, sowie für Nasengeschwüre.  Antipyrin im Vereine mit Cocaïn erhöht die lokale Wirkung des letzteren, infolgedessen nur eine schwächere Lösung des Cocaïns notwendig ist, als bei alleiniger Anwendung desselben.

(Therap. Gaz., Dec. 1888, No. XII.)

Eine neue Methode "gemischter Narkosis" empfiehlt Obalinski im "British Medical Journal", welche auf der Anwendung des Chloroforms als allgemeines und der des Cocaïns als lokales Anästheticum beruht. Zuerst narkotisiert Obalinski mit 4 bis 12 g Chloroform, injiziert dann an der Operationsstelle 3 bis 5 cg einer 3- bis 5 proz. Lösung von Cocaïn. Hierauf verwendet er bei leichteren Operationen kein Chloroform mehr. Der Anwendung größerer Dosen von Cocaïn steht nichts im Wege, da einerseits ein Teil des Cocaïns durch die Operation entfernt wird, andererseits Chloroform das beste Antidotum des Cocaïns ist. Die Methode, welche in 24 Fällen erprobt wurde, hat folgende Vorteile:

 Bedarf man einer kleineren Menge CHCl<sub>3</sub>; Cocaïn kontrahiert einerseits die Blutgefäße und die Herzmuskel, während CHCl<sub>3</sub> diese Organe paralysiert.

2. Erbrechen erfolgt in selteneren Fällen als bei alleiniger An-

wendung von CHCl3.

3. Die Patienten erwachen leichter nach Anwendung der gemischten Narkose und fühlen sich nicht müde und matt.

Das einzige unangenehme, übrigens selten auftretende, Symptom bei Anwendung dieser Methode beruht in großer Aufregung, besonders nervöser Personen. Ähnliche Erscheinungen sind jedoch auch bei der Anwendung von CHCl<sub>3</sub> allein beobachtet worden. (Therap. Gaz. Dec. 1888, No. XII.)

Vergiftung durch Hyoscinhydrobromid. Worall berichtet in der "Australasian Gazette" über einen Fall von Vergiftung durch Hyoscinhydrobromid. Starke Erweiterung der Pupille, Trockenheit des Schlundes, Mattigkeit, Puls anfänglich schwach, sehr schnell, schliefslich kaum bemerkbar: dies waren die Symptome nach einmaliger subcutaner Injektion von 0,0005 Hyoscinhydrobromid. — Als Gegengifte wurden 25 Tropfen Äther, dann in Zwischenräumen von 20 Minuten vier Dosen à 0,0005 Pilocarpin injiziert; Senfteig wurde auf die Herzgegend appliziert, ein Klystier von schwarzem Kaffee gegeben; innerlich erhielt der Patient Branntwein. Nach zehn Stunden waren die Vergiftungssymptome geschwunden. Worall empfiehlt, statt der bisher üblichen Dosis von 0,0005 g Hyoscinhydrobromid bei Bedarf nur eine solche von 0,00012 anzuwenden. (Therap. Gaz., Dec. 1888, No. XII.)

Dunstan, der unermüdliche Forscher auf dem Gebiete der pharmaceutischen Wissenschaften, hat im Verein mit anderen pharmaceutischen Chemikern interessante Untersuchungen ausgeführt, über welche in dem Meeting der Pharmaceutical Society vom 13. Dezember 1888 Bericht erstattet wurde. Dunstan hat dieses Mal über die Nitrite der Paraffinreihe gearbeitet, und entnehmen wir der mit außerordentlicher Sorgfalt und größtem Eifer ausgeführten Arbeit kurz folgendes:

Der Autor bespricht in der Einleitung die physiologische Wirkung der Nitrite, welche die Gruppe "O. NO" enthalten, bestehend in merklichem Falle des Blutdruckes infolge von Erweiterung der Blutgefäße, Beschleunigung der Herzthätigkeit und des Pulses. Eine wichtige Veränderung geht im Blute vor sich durch Bildung von demselben eine chokoladebraune Farbe verleihenden Methämoglobin, welches die Oxydationsprozesse im Organismus, wie sie normal durch Oxyhämoglobin hervorgerufen werden, verzögert.

Im Verein mit E. J. Woolley hat Dunstan dann das Isobutylnitrit studiert. W. und D. stellten es aus reinem bei  $108,4^{\circ}$  C. siedendem Isobutylalkohol her, indem sie denselben zunächst mit konzentrierter  $H_2SO_4$  successive mischten und die erhaltene Mischung in eine Lösung von  $NaNO_2$  eingossen. Das Isobutylnitrit schied sich als ätherische Flüssigkeit ab und wurde mit  $K_2CO_3$ -Lösung gewaschen, mit geschmolzenem  $K_2CO_3$  getrocknet. Es hatte ein spez. Gewicht von 0,876 bei  $+15^{\circ}$  C. und siedet bei 67°C. (Barometer 760 mm); es stellt eine blaßgelbe Flüssigkeit vor von angenehmem Geruch; wenn inhaliert, Röte im Gesicht und ähnliche Störungen hervorrufend. Prof. Cash, der die physiologische Wirkung studierte, konstatierte ein rapides Abnehmen des Blutdruckes, Beschleunigung des Pulses und eine starke Lähmung der Respirationsorgane.

Als nächstes wurden die metameren Amylnitrite studiert, und zwar von Dunstan und W. Lloyd Williams. Als reines Amylnitrit war bisher eine Flüssigkeit bekannt, bestehend aus einer Mischung metamerer Nitrite, entsprechend dem a-Amylalkohol CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> und β-Amylalkohol CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>. Der Gehalt an Nitriten aus diesen Alkoholen ist abhängig von der Reinheit des zur Darstellung verwendeten Amylalkohols. Der bei 127 bis 132° C. siedende Anteil ist im Handel unter dem Namen "Amylalkohol" gebräuchlich, enthält aber gewöhnlich mehr oder weniger Isobutylalkohol, welcher bei 108,4° siedet. Da die Trennung der Alkohole durch einfache Fraktionierung nicht ausgeführt werden konnte, so wurde dieselbe mit Hilfe der Barytsalze bewirkt. Zu diesem Zwecke wurde das Fraktionsprodukt mehrere Tage mit gleichen Teilen HoSO, erwärmt, die alsdann abgehobene dunkle, ölige Schicht mit BaCO3 neutralisiert. Diese Lösung der Barytsalze der Isobutylschwefelsäure und der α- und β-Amylschwefelsäure wurde auf ein Drittel des Volumens abgedampft und die nach der Abkühlung abgeschiedenen Salze mehrmals aus Wasser umkrystallisiert. Hierbei konnte das leicht lösliche isobutylschwefelsaure Baryum entfernt werden; allerdings geriet hierbei etwas \(\beta\)-Amylbisulfat mit in Abgang, welches wieder leichter löslich ist als das a-Amylbaryumsalz. Aus den Ba-Salzen wurden nun die Alkohole regeneriert durch Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und darauf folgende Destillation mit verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nach der Reinigung zeigte das Produkt einen Siedepunkt von 129° C. und besass ein spez. Gewicht von 0,813 bei + 15° C.; im Laurent'schen Polarisator lenkte es die Ebene des polarisierten Lichtes um 1,35° nach links ab. Die Alkohole wurden nun, wie oben, in die Nitrite übergeführt. Das trockene und reine Produkt siedet konstant bei 96,5° und war rechtsdrehend. Der linksdrehende β-Amylalkohol war die Ursache zur Bildung eines rechtsdrehenden Nitrites. Die physiologische Wirkung der Mischung von α- und β-Amylnitrit wurde von Prof. Cash im allgemeinen als der des Isobutylnitrites gleichstehend gefunden.

Zur Trennung der metameren Nitrite mußten die Alkohole regeneriert werden, was mittels der Barytsalze geschah. Der gewonnene a-Amylalkohol hatte ein spez. Gewicht von 0,814 bei + 15° C. und war inaktiv; das Nitrit desselben siedet bei + 97° C. und besaß ein spez. Gewicht von 0,880; die Farbe war blaßgelb; die Wirkung: die spezifische Nitritwirkung.

Im letzten Abschnitte der Arbeit finden wir von Dunstan und Woolley ausgeführte Untersuchungen einiger Amylnitrite des Handels. Bei Verwendung von unreinem Amylalkohol zur Darstellung der Nitrite müssen dieselben notwendigerweise neben unverändertem Amylalkohol enthalten: Isobutylnitrit, a-und  $\beta$ -Amylnitrit, Propylnitrit, ferner Oxydationsprodukte, wie Valeraldehyd, Baldriansäure, Amylvalerat etc. Bei Anwendung von HNO3, welche die englische Pharmakopöe zur Herstellung des Nitrites vorschreibt, hat man sogar die Bildung von Amylnitrat und Blausäure beobachtet.

Eine Handelssorte von Amylnitrit enthielt 10 Proz. Isobutylnitrit und 50 Proz. Amylnitrite; eine andere neben Propylnitrit, Isobutylnitrit, Amylalkohol und homologen Alkoholen: 40 Proz. α- und β-Amylnitrit, endlich Amylvalerat und Baldriansäure. (Pharm. Journ. and Transact., Dec. 1888, No. 965.)

Acidum tannicum bei Phthisis. Dr. de Viti Demarco hat gefunden, daß große Dosen von Tannin reduzierend wirken auf die Temperatur bei Phthisis, und empfiehlt, zu diesem Zwecke Pillen à 0,3 g Tannin mit <sup>1</sup>/<sub>4</sub> Tropfen Kreosot alle zwei Stunden zu geben. Demarco hat mit dieser Methode gute Resultate erzielt. (Lancet, Sept. 1888, d. Therap. Gaz., Dec. 1888, No. XII.)

Über Anagyrin, das wirksame Alkaloid von Anagyris foetida, bringen E. Hardy und N. Gallois einige Mitteilungen, die von den bis jetzt publizierten Angaben über das Alkaloid abweichen. Um dasselbe darzustellen, werden die zerstofsenen Samen mit kaltem Wasser maceriert, der Auszug wird mit Bleiacetat ausgefällt und ein Überschuss von Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Die Lösung wird eingedampft und mit Quecksilberchlorid ausgefällt. Der Niederschlag wird in Wasser suspendiert, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Lösung eingeengt, mit Kaliumcarbonat gesättigt und mit Chloroform extrahiert. Der Chloroformauszug wird mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und durch Verdunstung der Lösungsmittel das Chlorid des Alkaloids in krystallisiertem Zustande erhalten. Das Alkaloid, hieraus gewonnen, ist eine amorphe, gelbliche Substanz, die in Wasser, Alkohol und Äther löslich ist. An der Luft geht es in eine zähe Masse über: mit Säuren bildet es gut krystallisierende Salze. Das Chlorhydrat C14H18N2O2, HCl, 4 H2O krystallisiert in farblosen, rechtwinkeligen Blättchen, ist leicht löslich in Wasser und Chloroform, schwerer löslich in Alkohol und nur sehr wenig löslich in Äther. Mit Goldchlorid gibt eine Lösung des Chlorhydrats eine gelbe, zuerst amorphe, aber bald krystallinisch werdende Fällung von C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>HClAuCl<sub>3</sub>. Mit Platinchlorid wird das Chloroplatinat C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in Nadelbüscheln ausgefällt. (Journ. de Pharm. et J. Sch. de Chim. T. XIX No. 1, p. 14.)

## C. Bücherschau.

Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse. Zum Gebrauche beim Unterricht in chem. Laboratorien bearbeitet von Dr. Ludwig Medikus, a. o. Professor an der Universität Würzburg. Vierte und fünfte Auflage. Tübingen, 1888. Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung.

Ein Buch, welches in kurzer Zeit fünf Auflagen erlebt, bedarf keiner weiteren Empfehlung. Es sei deshalb hier unter Hinweis auf eine frühere eingehende Besprechung (Archiv 220, p. 716) der Anleitung nur das Erscheinen der neuesten Auflage mitgeteilt.

Geseke. Dr. Jehn.

Zur Herstellung aller Kohlensäure-Getränke:

## Flüssige Kohlensäure

von vorzüglichster Beschaffenheit. Fabrik-Niederlage von

## J.P. Schlegel, Fürth (Bayern)

Chemikalien u. Drogen en gros.

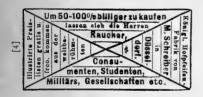
Dolomitmehl, 46 Proc. geruchlose Kohlensäure gebend, liefert die Hüttenverwaltung Rosamundehütte p. Morgenroth 0-S.

## Wo herrscht Keuchhusten?



Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert Dr. Schmidt-Achert, E

Apotheker in Edenkoben.



## Glycerin - Suppositorien:

a) aus **Gacao**, m. flüssigem Glycerin. Inhalt à  $\frac{1}{4} \frac{11/2}{5} \frac{2}{6} \frac{21/2}{7} \frac{3}{8} \frac{\text{gr.}}{\text{gr.}}$  Die Umhüllung wiegt nur so schwer, wie der resp. Inhalt.

b) mit Gelatine,

c) mit Gelatine u. 4% Sapo,

d) mit Sapo allein; diese 3 Sorten von 1-3 gr. Inhalt à Mk. 1,40 bis 2,40  $^{0}/_{0}$ .

Masse zur Selbstbereitung à 2 Mk. 500 Gr.

Abgabe von jedem Quantum zu obigen Preisen.

Alphons Heck, Apotheker, Ettelbrück (Luxemburg).

### Extr. Filicis Ph. G. II.

Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a/Harz.

117



Standgefässe aus doppelter Holzwandung mit gegenseitig gedeckten Fugen und übergreifendem Deckel. — Vollständig staubsicher. — Die anerkannt schönsten, praktischsten und billigsten Standfässefür Apotheker und Drogisten.

Beste Referenzen von Konsumenten.

## Traun & Co.,

# Dialytisches Injections - Ergotin,

schmerzlos.

Bad Neuenahr: E. Bombelon.
Würzburg: L. Oberhäuser.
Augsburg: A. Hornstein.
München: M. Hiendlmaier.
Wien: C. Haubner.
Strassburg, Els.: Henn & Kittler.
Berlin: C. Kaufmann.
Basel: A. Huber.
Dresden: Gebr. Stresemann.
Freiburg, Baden: E. Kopp.

[3] Einwickelpapiere,

eleg. Farben, 5 Ko. frei 66 5. Oberwesel a. Rh. Fr. Reusch. Rhein- und Moselweine,

eigenes Wachstum.

# Filtrirpapier

vorzügl. Qualität offerirt billigst und stehen Muster zu Diensten.

Georg Wenderoth, Cassel.

# Prof. Sommerbrodt's Kreosotcapseln

Engros.

gegen Lungentuberkulose empfohlen,

Export

[5]

Capsulae gelatinosae elasticae et durae

ind

## Perles gelatineuses

empfiehlt

Berliner Capsules-Fabrik,

Berlin C., Spandauerstr. 76.

Älteste deutsche Capsules-Fabrik, gegründet 1835.

Ausstellungen 1888: Melbourne — Barcelona — Brüssel.

Von Autoritäten ist

Wollenberg's Kinder-Nähr-Präparat

Kindermehl

Kindernahrung)

anerkannt als das beste u. billigste Nährmittel für

Säuglinge, Kinder, Kranke und Greise. –

Enthält die Bestandtheile der Muttermilch in vollkommenster Weise. Liefert nur mit Wasser aufgelöst eine höchst kräftigende, zuverlässige, leicht verdauliche Nahrung, welche in der frühesten Säuglingsperiode gereicht werden kann. Verhindert Durchfall und Erbrechen der Kinder, erleichtert das Entwöhnen der letzteren.

Durch seinen hohen Gehalt an Protein (Eiweiss) und Kalkphosphaten ist es das wirksamste, nährendste Mittel zur Kräftigung von Kranken, Reconvalescenten und Allen, die an gestörter Ver-

dauung leiden.

Drucksachen, Proben etc. gratis, Annoncen werden gewährt.

Emil Wollenberg & Co., Charlottenburg-Berlin. Fabrik chem.-pharm. Präparate.

## ARCHIV DER PHARMACIE.

## Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XVI. Jahrgang, Bd. 227, Hft. 6. (3. Reihe, Bd. 27, Hft. 6.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin. Verautwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

#### Inhalt:

| A. Originalı   | mitteilungen. Seite   |
|--|---|
| Alfons Langer, Über Bestandteil<br>podium clayatum)<br>Dr. med. H. Dreser, Über saures                               |   |
| P: M   | ALTO CONTROL OF A CONTROL AND |
|  | tsbericht.  |
| Seite  | Seite   |
| G. Neumann, Die quantitative Bestimmung des Zinks neben Mangan   | R. Gans u. B. Tollens, Quitten- und Salepschleim 277 W. E. Stone u. B. Tollens, Gärungsversuche mit ver-  |
| gehalt d. Futterknochenmehle 272   | schiedenen Zuckerarten 277  |
| Th. Curtius u. R. Jay, Über das Hydracin   | E. F. Anthon, Über die Verwandtschaft der Schwermetalle zum Schwefel 277  Th. Bockorny, C. Hooker und F. Jolles, Wasser 278  A. Stutzer, Obstkraut 279  A. Ball, Biercouleur 279  A. Stutzer u. O. Reitmair, Kaffeebohnen 279  A. Hilger, Bier 280  Dr. Wade, Aluminium-  |
| C. Liebermann, Einige weitere Cocaïne 275 Th. Weyl, Über Creolin 275 L. Gattermann, Harris                           | sesquisulfit und Aluminium-<br>persulfit  |
| u. Maisch, Untersuchungen<br>über Silicium und Bor 275<br>R. Gans u. B. Tollens, Über<br>die Bildung von Zuckersäure | Gautier u. Mourgues, Über<br>zwei weitere Leberthran-<br>alkaloide  |
| als Reaktion auf Dextrose 276  | rhuinsäure 282  |

| Seite  | Sei  | ite |
|--|--|-----|
| Léo Vignon, Über das aus<br>neutralen Zinnchlorür- oder<br>Zinnchloridlösungen durch<br>metallisches Zink abgeschie- | E. Leidié, Einige Rhodiumverbindungen 28 M. V. Marcano, Yarak 28 G. Linossier, Zur quant. Be-                                      | 83  |
| dene Zinn  | stimmung der Phosphorsäure 28  | 34  |
| A. und F. Buisine, Glykolsäure und Brenzweinsäure. 282  Inkomptibilität einiger Antiseptica                          | Linossier u. Lignon, Die<br>Bestimmung von Chlor 28<br>M. Yvon, Volumetrische Be-<br>stimmung von Blei mit Ferro-<br>cyankalium 28 |     |
|  |  |     |
| С. Вüch  | erschau.   |     |
| Seite  | Sei  | ite |
| Zeitschrift für Mikroskopie etc.<br>Von Behrens 285  | Flora des Fürstentums Lüne-<br>burg, des Herzogtums Lauen-   |     |

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2-3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 46.

burg und der freien Stadt

lationsrat C. Nöldeke ...

Zusammengestellt von C. F.

Schulze, Apotheker . . . .

Von Ober-Apel-

Synonyma.

Hamburg.

Pharmaceutische

Heilkunde und Pflanzenkunde.

hardt in Berlin.....

Photographische Rundschau, re-

Rede, gehalten vom Geh. Me-

dizinalrat und Prof. C. Ger-

digierty. Ch. Scholik i. Wien 287

Alle Beiträge für das "Archiv" sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstraße No. 3/4, einzusenden.

## Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10, Für Beilagen, welche nicht dem Format des "Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

## von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

## Fabrik und Lager

sämtlicher Gefäße n. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

## Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäße.

[8]

Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc

## ARCHIV DER PHARMACIE.

27. Band, 6. Heft.

## A. Originalmitteilungen.

Mitteilungen aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.

# Über Bestandteile der Lycopodiumsporen (Lycopodium clavatum).

Von Alfons Langer.

Die Litteratur ist sehr gering. Die ersten Angaben über die Bestandteile der Sporen von Lycopodium clavatum, deren Zersetzung bei Einwirkung chemischer Agentien finden sich in dem von C. F. Buchholz herausgegebenen "Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker auf das Jahr 1807". Der Herausgeber ist zugleich der Verfasser der Arbeit, welche er betitelte "Analyse des sogenannten Semen lycopodii". Die positiven Resultate im engeren Sinne: Identifizierung der erhaltenen Produkte, sind, abgesehen von der Analyse der mineralischen Bestandteile, bei Buchholz spärlich. Seine umfangreiche Arbeit — 55 Seiten Miniaturoktav — beschränkt sich hauptsächlich auf die Beschreibung der von ihm mittels Agentien eingeleiteten Prozesse. Einige dieser Prozesse z. B. die Extraktion der Sporen mit Alkohol, Kochen mit Kalilauge, wurden vom Verfasser vorliegender Abhandlung wiederholt.

Buchholz fand in den Sporen 6 Proz. Öl, 3 Proz. "veritabelen Zucker", welchen er als solchen an der Krystallform und süßsem Geschmack erkannte. Die von ihm angegebene Zusammensetzung der mineralischen Sporenbestandteile weicht von den von mir gewonnenen Resultaten erheblich ab.

Außer Buchholz beschäftigte sich Flückiger (Pharmakognosie des Pflanzenreichs, p. 228) mit der Gewinnung des Öls aus den Sporen. Er erhielt 47,4 Prozent Öl gegenüber der Angabe von 6 Prozent bei Buchholz.

Die Anwesenheit von Rohrzucker in den Sporen stellte, außer Buchholz, Rebling (Archiv der Pharmacie Band 84, p. 11, und Chemisch-pharmaceutische Centralhalle 1885, p. 768) durch die Gallenreaktion, zugleich die Quantität desselben durch eine empirische Gallenlösung fest.

### Eigene Untersuchungen.

Durch das Mikroskop wurde die Identität des käuflich erlangten Untersuchungsobjektes mit den Sporen von Lycopodium clavatum festgestellt.

11,379 g Handelsware wurden im Wassertrockenschrank und über Schwefelsäure getrocknet. Erst nach hundertstündigem Trocknen blieb der Gewichtsverlust von 0,315 g konstant. Mithin besafs die Handelsware einen Feuchtigkeitsgehalt von 2,768 Proz.

11,064 g trockene Handelsware wurden mit Chloroform im Scheidetrichter geschüttelt, nach Absitzen und völliger Klarheit des Chloroforms wurde dasselbe mit dem Sediment in eine tarierte Porzellanschale gebracht. Die Wiederholung dieses Verfahrens geschah so oft, hier dreimal, bis sich nach dem Umschütteln kein fernerer Bodensatz im Chloroform zeigte. Der im Schälchen gesammelte Bodensatz wurde mit kleinen Mengen Chloroform abgespült, um ihn von dem beim Schütteln der Sporen mit Chloroform durch letzteres extrahierten Lycopodiumöl zu befreien.

Der bei 1000 getrocknete Bodensatz wog 0,5045 g. Mithin enthielt die getrocknete Handelsware 4,559 Proz. fremde Stoffe, welche spezifisch schwerer sind als die Sporen und Chloroform.

Die Handelsware enthielt daher 92,673 Proz. reine Lycopodiumsporen.

Zur Bestimmung des Ölgehaltes der Sporen wurden 10,5 g für sich fein geriebenes und getrocknetes Lycopodium mit 10,5 g möglichst feinem, gewaschenen und getrockneten Quarzsand im Porzellanmörser zusammengerieben. Von diesem Gemisch gelangten 20 g, also 10,0 g trockene Handelsware, 6 Stunden hindurch im Soxhlet'schen Apparat mit Rückflußkühler zur Extraktion, wobei 2,32 g Öl erhalten wurden; nach 20 Stunden 4,709 g Öl. Eine größere Menge wurde bei längerer Dauer der Operation nicht erzielt.

Sonach liefert die trockene Handelsware, mit Quarzsand zerrieben und mit Chloroform ausgezogen, 47,09 Proz. Öl.

Zieht man in Betracht, dass die trockene Handelsware 4,559 Proz. fremde Beimengungen enthielt, so ergibt sich für die reinen Sporen ein Prozentgehalt von 49,34 Öl.

### Bestimmung der mineralischen Bestandteile der trockenen Handelsware und der reinen Sporen.

I. 4,671 g trockener Handelsware ergaben 0,265 g Asche = 5,673 Proz. Asche.

Wird von diesem prozentischen Aschengehalt die gefundene Menge fremder Beimischungen abgezogen, so gibt der Rest die Menge mineralischer Bestandteile an, welche nur von den Sporen stammen, nämlich 1,114 Proz. mineralische Bestandteile aus den Sporen, welche in 100,0 g trockener Handelsware enthalten sind. Es geben daher reine Sporen

$$(95,441:1,114 = 100:x)$$
  
1,16 Proz. mineralische Bestandteile.

II. 9,5074 g trockene Handelsware wurden allmählich eingeäschert. 9,5074 g lieferten 0,5385 g Asche.

Die Asche war weißgrau. Sie löste sich in salpetersäurehaltigem Wasser unter Zurücklassung des in der Handelsware enthaltenen Sandes, dessen Gewicht, wie nachstehend angegeben, festgestellt wurde.

Das Sandsediment wurde abfiltriert, mit einer Lösung von Natriumcarbonat (1:20), um etwaige Kieselsäure aus den mineralischen Bestandteilen des Lycopodiums zu entfernen, ausgekocht, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht.

Es ergaben sich  $0,434~{
m g}$  in salpetersäurehaltigem Wasser wie in Natriumcarbonatlösung unlösliche mineralische Beimengungen: Sand.

Daraus berechnet sich die Menge der mineralischen Bestandteile zu 0,1045 g aus 9,5074 g trockener Handelsware =1,099 Proz. =1,15 Proz. mineralische Bestandteile aus reinen Sporen.

Im Mittel: 1,155 Proz. mineralische Bestandteile.

### Analyse der mineralischen Bestandteile.

Zur Ausführung der Analyse wurden größere Mengen Lycopodium in einer reinen eisernen Schale eingeäschert, darauf in einer Platinschale weiß geglüht. Die Asche läßt sich leicht weiß erhalten. Buchholz gibt das Gegenteil an.

Mit wenig Wasser befeuchtet, übt die Asche auf rotes Lackmusund Kurkumapapier keine wahrnehmbare Wirkung aus. Mit wenig Salpetersäure übergossen, findet kein Aufbrausen statt; die Anwesenheit von Carbonaten ist daher ausgeschlossen. Die weitere Untersuchung der mit salpetersäurehaltigem Wasser aufgenommenen Asche ergab: Phosphorsäure in großer Menge, Thonerde, Eisenoxyd, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Schwefelsäure, Chlorwasserstoff in Spuren, lösliche Kieselsäure und Mangan in Spuren.

Der Gang der quantitativen Analyse gestaltete sich, da Mangan sich nur als in Spuren vorhanden erwies, wie folgt:

Die Asche war zuerst vom Sande zu befreien. Eine gewogene Menge trockener Rohasche wurde mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht. Der Rückstand, bestehend aus Sand und kleinen Mengen von diesem zurückgehaltener löslicher Kieselsäure, wurde nach dem Auswaschen mit einer Lösung von Natriumcarbonat (1:20) zur Entfernung der löslichen Kieselsäure ausgekocht, das Filtrat, vom ersten Salzsäureauszug gesondert, gesammelt. Der auf dem Filter befindliche, nunmehr völlig reine Sand wurde gewogen. Dessen Menge vom Gewicht der Rohasche abgezogen, ergab als Differenz die Menge der von den Sporen stammenden mineralischen Bestandteile.

Zur Bestimmung der löslichen Kieselsäure wurde aus dem Salzsäureauszug wie dem natriumcarbonathaltigen Filtrat die Kieselsäure als Gallerte ausgeschieden.

Die Bestimmung von SO $_3$ , K $_2$ O, Na $_2$ O, MgO, P $_2$ O $_5$ , Fe $_2$ O $_3$ , Al $_2$ O $_3$  CaO geschah im stark salzsäurehaltigen Filtrat nach Entfernung des überschüssigen Chlorwasserstoffs. Der eingedampfte Rückstand wurde mit Wasser zu 100 ccm aufgefüllt. Je 50 ccm wurden verwendet:

- a) zur Bestimmung von SO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, MgO nach den üblichen Methoden als Baryumsulfat, Kaliumplatinchlorid, Magnesiumpyrophosphat. Natrium wurde aus der Differenz der Chlorverbindungen des Kaliums und Natriums berechnet;
  - b) zur Bestimmung von  $P_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , CaO.

Die zweiten 50 ccm des Objektes wurden mit 10 ccm einer Eisenchloridlösung versetzt, welche in jenen 10 ccm 0,2 g Eisen enthielt, um die Phosphorsäure völlig an Eisen zu binden. Auf Zusatz von Ammonchlorid und Ammoniak in der Siedehitze fielen  $P_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ . Aus dem Filtrat wurde der Kalk als Oxalat gefällt. Die Trennung und Bestimmung der Phosphorsäure aus dem Niederschlage von  $P_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ ,

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geschah mittels Ammonmolydänat als Magnesiumpyrophospat. Eisen und Thonerde wurden gemeinschaftlich gefällt und als Oxydgemisch gewogen. Die Bestimmung des Eisens geschah auf jodometrischem Wege unter Beachtung des Zusatzes von 0,2 g Eisen. Aus der Differenz der Gesamtoxydmenge und des gefundenen Eisenoxyds wurde die Thonerde berechnet.

## Quantitative Zusammensetzung der mineralischen Bestandteile.

| Proz.  | auf Verbindungen<br>berechnet<br>Proz.   | Buchholz fand: Proz.  |
|--|--|---|
| $\begin{array}{c} 1,24~\mathrm{SO_3} \\ 1,01~\mathrm{CaO} \\ 0,22~\mathrm{Cl} \\ 9,30~\mathrm{K_2O} \\ 45,70~\mathrm{P_2O_5} \\ 5,10~\mathrm{Na_2O} \\ 1,20~\mathrm{MgO} \\ 18,41~\mathrm{Fe_2O_3} \\ 15,30~\mathrm{Al_2O_3} \\ \end{array}$ | $\begin{array}{c} 2,10~\mathrm{CaSO_4} \\ 0,46~\mathrm{KCl} \\ 15,80~\mathrm{K_4P_2O_7} \\ 10,94~\mathrm{Na_4P_2O_7} \\ 0,35~\mathrm{Ca_2P_2O_7} \\ 3,33~\mathrm{Mg_2P_2O_7} \\ 34,75~\mathrm{Fe_2(PO_4)_2} \\ 24,41~\mathrm{Al_2(PO_4)_2} \\ 7,41~\mathrm{Thonerdesilicat} \end{array}$ | 25 Kaliumchlorid  12 Natriumphosphat 10,5 Calciumphosphat 31 Braunsteinposph. 8,5 Thonerde 13 etwas eisenhaltige Kieselerde |
| 99,60  | 99,55  |   |

Die Phosphate der Alkalien und alkalischen Erden finden sich nach aller Wahrscheinlichkeit in den Sporen als sekundäre Phosphate, welche beim Glühen in die Pyrophosphate übergehen.

## Öl aus den Lycopodiumsporen.

Das fette Öl, welches aus reinen Sporen mit Chloroform extrahiert und in denselben zu 49,34 Proz. gefunden wurde, ist von grünlichgelber Farbe; aus frischen Sporen gewonnen, von wachsartigem Geruch, mildem, hintennach kratzenden, bitteren Geschmack, saurer Reaktion. Seine Konsistenz ist die des Olivenöls. Es ist löslich in Äther, Chloroform in allen Verhältnissen, in Alkohol nur bis zu einer gewissen Gewichtsmenge. Bei —150 ist es trübe, dickflüssig, von der Beschaffenheit eines Linimentes; in fester Kohlensäure erstarrt es. Nach Flückiger ist das Öl bei —150 flüssig bis auf einen geringen, allmählich krystallisierenden Absatz. Beim Aufbewahren erleidet das Öl bald Zersetzung, indem sich eine krümelige, salbenartige Masse abscheidet. Rauchende Salpetersäure wirkt heftig auf das Öl ein, ohne es jedoch in eine feste Masse zu verwandeln.

Wird das Öl aus älteren Sporen gewonnen, so besitzt auch dieses im Allgemeinen die vorerwähnten Eigenschaften, mit Ausnahme des wachsartigen Geruchs, an dessen Stelle ein eigentümlich ranziger getreten ist.

Die erste Menge Öl, welche ich gewann, mußte von älteren Sporen stammen, ihr fehlte jener angenehm wachsartige Geruch, während die zweite Menge Öl, aus frischen Sporen bereitet, ihn in hohem Maße besaß. Wie die Analyse beider Öle lehrte, gehört jener wachsartige Geruch einer Ölsäure von der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n-2}O_2$  an. Hingegen erwies sich die Säure des ranzig riechenden Öles als zur Reihe der Säuren  $C_nH_{2n-2}O_3$  gehörig. Da beide Säuren, wie aus den Analysen hervorging, gleichen Kohlenstoffgehalt besitzen, mußte die Oxysäure das Produkt der Oxydation von  $C_nH_{2n-2}O_2$  sein infolge längerer Außbewahrung der Lycopodiumsporen.

Die Hülle der Sporen von Lycopodium clavatum zeigt eine derartige Undurchdringlichkeit und Festigkeit, daß unversehrte Sporen, mit Chloroform am Rückflußkühler oder im Mohr'schen Apparat behandelt, je nach der Zeitdauer nur 2 bis 4 Proz. Öl ergeben. Selbst bei sehr fein zerriebenen Sporen gelingt es nur nach längerem Extrahieren, höchstens 35 bis 40 Proz. Öl zu erzielen. Als besonders geeignet, auch bei der Gewinnung des Öles in größeren Mengen, zeigte sich als Zertrümmerungsmittel der Sporenhaut der von Flückiger angewandte und empfohlene, vorher mit Säure und Wasser gewaschene und getrocknete Quarzsand (cfr. "Pharmakognosie des Pflanzenreichs", p. 228). Die mit dem gleichen oder doppelten Gewicht Quarzsand zerriebenen Sporen werden bei kleineren Mengen entweder im Soxhlet'schen oder Mohr'schen Apparat am vorteilhaftesten mit Chloroform extrahiert. Zur Extraktion von größeren Mengen Sporen eignet sich der Mohr'sche Apparat gewöhnlicher Größe nicht, da die Sporen dem Extraktions-

mittel eine zu geringe Obersläche bieten und dieses zum Rückflus bei einigermaßen sest beschicktem Apparat vorzüglich die einmal gebildeten Kanäle benutzt. Bei größeren Mengen zerreibt man die Sporen mit der doppelten Gewichtsmenge Quarzsand, bringt das Gemisch in einen genügend geräumigen Kolben, versieht diesen, nach Beschickung mit Chloroform, mit einem Schlangenrückflußkühler und erhitzt im Wasserbade bis etwa 65°. Nach Einwirkung des Chlorofoms in einer Zeitdauer von ungefähr 15 Stunden filtiert man die Flüssigkeit ab, preßt aus, fügt eine neue Menge Chloroform hinzu und digeriert abermals. 100 g Sporen war auf diese Weise nach dreimaligem Chloroformaufguß sämtliches Öl entzogen.

Äther als Extraktionsmittel erfordert zur Erschöpfung eine bei weitem längere Zeitdauer. So gelang es nur nach 10 tägiger Extraktion den sehr fein geriebenen Sporen 40,9 Proz. Öl zu entziehen.

## Analyse und Zusammensetzung des Öles.

30,0 g Lycopodiumöl wurden in einer tiefen Porzellanschale mit 37,5 g fein zerriebenem Bleioxyd, welches allmählich eingetragen wurde, unter Zusatz von heißem Wasser verseift. Nach etwa drei Stunden war die Pflasterbildung beendigt. Die Konsistenz des erhaltenen Pflasters ist die des offizinellen Bleipflasters. Der dem frischen Öl zugehörige wachsartige Geruch hatte sich dem Pflaster mitgeteilt. Dieses wurde mit Wasser wiederholt ausgeknetet, um etwaig abgeschiedenes Glycerin zu erhalten. Die wässerige Glycerinlösung wurde eingedampft; es hinterblieb eine dicke, gefärbte Flüssigkeit. Letztere nahm ich mit Ätheralkohol auf, ließ das Lösungsmittel verdunsten, digerierte darauf im Wassertrockenschrank bei 80%, bis drei Wägungen nach gleichem Zeitraum eine gleichmäßige Gewichtsabnahme zeigten.

So lieferten jene 30,0 g Lycopodiumöl 1,5518 g einer dicken, süßschmeckenden Flüssigkeit, welche sich als Glycerin nach folgenden Reaktionen erwies:

Mit Monokaliumsulfat im Reagenzglase erhitzt, trat Akroleïngeruch auf, desgleichen beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd.

Bei der Elementaranalyse lieferten:

$$0.3624 \text{ g} = 0.503 \text{ g CO}_2 = 37.86 \text{ Proz. C}$$
  
=  $0.278 \text{ g H}_2\text{O} = 8.52 \text{ Proz. H}$ .

Berechnet aus C3H5(OH)3:

39,13 Proz. C.

8,69 Proz. H. 52.18 Proz. O.

Hiernach ist der Körper mit Glycerin identifiziert.

Bei einer zweiten Glycerinbestimmung, aus ebenfalls 30,0 g Öl, welches aber nicht von denselben Sporen stammte, wurden nur  $0.8425~{\rm g}$  Glycerin gewonnen.

Das Bleipflaster, vermischt mit überschüssigem Bleioxyd, löste sich zum größten Teil in Äther. Vom Rückstande wurde abfiltriert, die ätherische Bleisalzlösung eingedunstet, und 48 g eines grünlich gelben Pflasters wurden gewonnen, von wachsartigem Geruch und bereits erwähnter Konsistenz. Blieb die ätherische Bleisalzlösung längere Zeit stehen, so schied sich ein grauweißer Niederschlag ab. Auch löste sich das aus klarer ätherischer Lösung gewonnene ölsaure Blei nicht wieder klar in Äther.

Aus diesem durch Äther gelösten Bleisalz wurde die Ölsäure mittels Phosphorsäure abgeschieden und mit Äther ausgeschüttelt.

Die ausgeschüttelte Menge der gewonnenen flüssigen Ölsäure betrug  $26.0~\mathrm{g}$ .

Bei einer zweiten Gewinnung, bei welcher nur 0,8425 g Glycerin gefunden wurden, resultierten 24,0 g flüssige Ölsäure.

Der in Äther unlösliche Rückstand des Bleipflasters wurde mit konzentrierter Salzsäure zersetzt. Hier resultierte, vermischt mit flüssiger Ölsäure, eine feste Säure in geringer Menge beim Ausschütteln mit Äther, die unter dem Mikroskop blumenkohlartige Krystalle zeigte. Ihr Schmelzpunkt lag zwischen 30 bis 34°.

Bei einer zweiten Gewinnung lag der Schmelzpunkt nach Abpressen der Säure mit Filtrierpapier und Reinigen mit heißem Wasser schon bei 28 bis 30°; er stieg bei weiterer Behandlung mit wässerigem Alkohol auf 38°.

## I. Die flüssige Ölsäure.

a. Aus frischen Sporen.

Zur Analyse wurden die erhaltenen 26,0 g Ölsäure in ätherischer Lösung mit Tierkohle entfärbt, mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid entwässert und wiederholt im Wassertrockenschrank durch ein doppeltes Filter filtriert. Diese letzte Operation ist erforderlich, um der Ölsäure jeglichen Wassergehalt zu entziehen.

Diese so gereinigte Ölsäure stellt eine gelblich gefärbte Flüssigkeit öliger Beschaffenheit dar, von wachsartigem Geruche. Bei — 15° wird sie trübe und dickflüssig, in fester Kohlensäure erstarrt sie zu einer körnigen Masse. Sie ist leicht löslich in Äther, Chloroform, schwerer in Alkohol. Ihr spez. Gewicht ist bei 15,6° C. 0,9053. Durch Einwirkung von atmosphärischem Sauerstoff scheiden sich aus ihr salbenartige Körner ab. Über 200° erhitzt, bräunt sie sich und zersetzt sich in verschiedene Destillationsprodukte. Bei einer Temperatur von 360° erhält man ein schwach gelbliches, öliges Destillat, wahrscheinlich Kohlenwasserstoffe, von einem die Nasenschleimhaut angreifenden Geruch.

Beim Behandeln der flüssigen Ölsäure mit Salpetersäure (Elaïdinprobe der Öle nach der Pharmacopoea) blieb die Ölsäure anfangs flüssig,
selbst nach einer Woche war sie nur schwach gelb gefärbt. Nach
14 Tagen begann die Säure bei ungefähr 150 teilweise zu erstarren;
bis 00 abgekühlt, trat Erstarrung durch die gelbliche Gesamtmasse ein. —
Die so erhaltene isomere Säure schmolz bei 15,5 bis 170.

Silbersalz der flüssigen Ölsäure. Die Ölsäure wurde mit alkoholischer Ätznatronlösung gekocht zur Bildung des Natronsalzes. Zur Entfernung des überschüssigen Atznatrons wurde mit Kohlensäure gesättigt, filtriert, zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit heißem Alkohol ausgezogen, von neuem Kohlensäure eingeleitet und das Verfahren so oft wiederholt, bis kein in heißem 96 volumproz. Alkohol unlöslicher Rückstand hinterblieb. In der alkoholischen Natronsalzlösung brachte alkoholische Silbernitratlösung einen weißen voluminösen Niederschlag hervor. Nach Filtration mit Hilfe der Wasserluftpumpe wurde der Niederschlag zwischen Filtrierpapier stark ausgepreßt und ohne Anwendung von Wärme getrocknet. Das erhaltene Silbersalz war amorph, schwach grau. Die Reduktion trat nur sehr allmählich ein.

Analyse des Silbersalzes.

1. 
$$0.6475 \,\mathrm{g} = 0.191 \,\mathrm{g} \,\mathrm{Ag} = 29.50 \,\mathrm{Proz}. \,\mathrm{Ag}.$$
  
2.  $0.1853 \,\mathrm{g} = 0.0541 \,\mathrm{g} \,\mathrm{Ag} = 29.20 \,$  , Ag  $= 0.3605 \,\mathrm{g} \,\mathrm{CO}_2 = 53.06 \,$  , C  $= 0.1317 \,\mathrm{g} \,\mathrm{H}_2\mathrm{O} = 7.89 \,$  , H.  
3.  $0.1972 \,\mathrm{g} = 0.0568 \,\mathrm{g} \,\mathrm{Ag} = 28.81 \,$  , Ag  $= 0.3843 \,\mathrm{g} \,\mathrm{CO}_2 = 53.15 \,$  , C  $= 0.1455 \,\mathrm{g} \,\mathrm{H}_2\mathrm{O} = 8.20 \,$  , H.

|                |       | Zus   | ammen               | Berechnet aus |                              |
|----------------|-------|-------|---------------------|---------------|------------------------------|
|                | 1.    | 2.    | 2. 3. Mittelzahlen. |               | $\mathrm{C_{16}H_{29}AgO_2}$ |
|                | Proz. | Proz. | Proz.               | Proz.         | Proz.                        |
| Ag             | 29,50 | 29,20 | 28,81               | 29,17         | 29,91 Ag                     |
| $\mathbf{C}$ . |       | 53,06 | 53,15               | 53,10         | 53,19 C                      |
| $\mathbf{H}$   |       | 7,89  | 8,20                | 8,05          | 8,04 H                       |
| 0              |       |       | -                   | 9,68          | 8,86 O.                      |

Analyse der freien Säure.

1. 0,288 g = 0,7941 g 
$$CO_2$$
 = 75,19 Proz. C = 0,3003 g  $H_2O$  = 11,58 , H.

2. 
$$0,2095 \text{ g} = 0,5818 \text{ g} \text{ CO}_2 = 75,74$$
 , C  
=  $0,2210 \text{ g} \text{ H}_2\text{O} = 11,72$  , H.

| Zusammens    |       |         | mmenstellung. | Berechnet aus            |
|--------------|-------|---------|---------------|--------------------------|
|              | 1.    | 2.      | Mittelzahlen. | ${ m C_{16}H_{30}O_{2}}$ |
|              | Proz. | Proz.   | Proz.         | Proz.                    |
| $\mathbf{C}$ | 75,19 | 75,74   | 75,47         | 75,59 C                  |
| $\mathbf{H}$ | 11,58 | . 11,72 | 11,65         | 11,81 H                  |
| O            |       |         | 12,88         | 12,60 O.                 |

Nach den vorstehenden Analysen besitzt somit die flüssige Ölsäure des Öles von Lycopodium clavatum die empirische Formel: C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>.

Zum weiteren Nachweis der Molekulargröße der Ölsäure wurde die Säure mit einem Überschufs titrierter Kalilauge in alkoholischer Lösung verseift; der Überschufs des Ätzkalis mit Salzsäure zurückgemessen.

1. Indikator Phenolphtaleïn.  $^{1}/_{3}$  normale Salzsäure zum Zurücktitrieren.

 $0.587 \text{ g \"Ols\"aure} = 7.3 \text{ ccm}^{-1}/_{3} \text{ norm. KOH} = 0.1362 \text{ g KOH.}$ 

Wenn für die Ölsäure die Formel  $\rm C_{16}H_{30}O_2$  gilt, so erfordern 0,587 g 0,1295 g KOH.

Hiernach berechnet sich das Molekulargewicht der Ölsäure auf 241 gegenüber 254 (=  $\rm C_{16}H_{30}O_2$ ).

2. Indikator Lackmus.  $^{1}\!/_{4}$ normale Salzsäure. Sehr verdünnte, stark alkoholische Lösung der Ölsäure.

0,752 g Ölsäure = 11,8 ccm  $^{1}\!/_{\!4}$  norm. KOH = 0,1652 g KOH. Molekulargewicht der Ölsäure = 255.

3. Bedingungen wie unter 2.

0,6825 g Ölsäure = 9,9 cem  $^{1}/_{4}$  norm. KOH = 0,1386 g KOH. Molekulargewicht = 254.

Nach diesen Daten kommt der flüssigen Ölsäure die empirische Formel C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> zu, sie ist eine Monocarbonsäure.

#### b. Ölsäure aus älteren Sporen.

Dieser flüssigen Ölsäure, welche vor der soeben beschriebenen gewonnen wurde, fehlte der wachsartige Geruch. Schon nach kurzem Aufbewahren schied sich aus ihr eine körnige, salbenartige, in Alkohol lösliche Masse ab, deren Schmelzpunkt bei 280 lag. Beim Erhitzen verhielt sie sich gleich der ersterwähnten flüssigen Ölsäure. Ihr Silbersalz färbte sich bald violett. Aus dieser Eigenschaft liefs sich auf eine Oxysäure schliefsen, welche Vermutung durch die Analyse Bestätigung fand.

Da die Analyse dieser Oxysäure der von der flüssigen Ölsäure  $C_{16}H_{30}O_2$  voranging, unterblieb bei der letzteren die fraktionierte Fällung, weil bereits bei der Oxysäure, um die Einheitlichkeit der flüssigen Ölsäure des Lycopodiumöles festzustellen, das Natronsalz partiell mit Silberlösung gefällt war und die flüssige Oxyölsäure sich als ein Individuum erwies.

Das Natronsalz, bereitet aus  $10,0~{\rm g}$  der Oxyölsäure, wurde in Alkohol gelöst, die Lösung mit verdünntem Alkohol zu  $500~{\rm ccm}$  aufgefüllt.

- a) 50 ccm dieser Lösung wurden versetzt mit 0,49 g Silbernitrat.
- b) 50 ccm , , , , , , 0,25 g
- c) 100 ccm , , , , , , 0,25 g ,

Analyse des Silbersalzes von Fällung a.

Analyse des Silbersalzes von Fällung b.

1. 
$$0.1407 \text{ g} = 0.0404 \text{ g Ag} = 28,71 \text{ Proz. Ag}$$
  
=  $0.2646 \text{ g CO}_2 = 51,28$  , C  
=  $0.1005 \text{ g H}_2\text{O} = 7,93$  , H.

2. 
$$0.3135 \,\mathrm{g} = 0.0902 \,\mathrm{g} \,\mathrm{Ag} = 28.77$$
 , Ag  $= 0.5773 \,\mathrm{g} \,\mathrm{CO}_2 = 50.22$  , C  $= 0.2195 \,\mathrm{g} \,\mathrm{H}_2\mathrm{O} = 7.78$  , H.

Analyse des Silbersalzes von Fällung c. 0.809 g = 0.228 g Ag = 28.18 Proz. Ag.

Da sich die Unterschiede der gefundenen Prozente in engeren Fehlergrenzen bewegen, ist der Schluss berechtigt, die vorliegende Ölsäure für einen einheitlichen Körper anzusehen.

| Zus | am m | enstel | lung. |
|-----|------|--------|-------|
|-----|------|--------|-------|

|              |            |             |           |            | _             |   |
|--------------|------------|-------------|-----------|------------|---------------|---|
|              | Fällung a. | Fällu<br>1. | ing b. 2. | Fällung c. | Mittelzahlen. | $ m Berechnet$ aus $ m C_{16}H_{29}AgO_3$ |
|              | Proz.      | Proz.       | Proz.     | Proz.      | Proz.         | Proz.                                     |
| Ag           | 28,29      | 28,71       | 28,77     | 28,18      | 28,49         | 28,58 Ag                                  |
| $\mathbf{C}$ | 50,82      | 51,28       | 50,22     |            | 50,74         | 50,79 C                                   |
| H            | 7,74       | 7,93        | 7,78      |            | 7,82          | 7,93 H                                    |
| O            | _          | _           |           |            | 12,95         | 12,70 O.                                  |
|              |            |             |           |            |               |   |

#### Analyse der freien Oxyölsäure.

1. 
$$0,2305 \text{ g} = 0,5955 \text{ g} \text{ CO}_2 = 70,46 \text{ Proz. C}$$
  
 $= 0,227 \text{ g} \text{ H}_2\text{O} = 10,94 \text{ , } \text{H.}$   
2.  $0,1825 \text{ g} = 0,475 \text{ g} \text{ CO}_2 = 70,98 \text{ , } \text{ C}$   
 $= 0,189 \text{ g} \text{ H}_2\text{O} = 11,50 \text{ , } \text{H.}$ 

3. 0,313 g = 0,809 g 
$$CO_2 = 70,49$$
 ,  $C$  = 0,3228 g  $H_2O = 11,45$  ,  $H.$ 

|              |       | Berechnet av |       |               |                     |
|--------------|-------|--------------|-------|---------------|---------------------|
|              | 1.    | 2.           | 3. N  | littelzahlen. | $C_{16}H_{30}O_{3}$ |
|              | Proz. | Proz.        | Proz. | Proz.         | Proz.               |
| $\mathbf{C}$ | 70,46 | 70,98        | 70,49 | 70,65         | 71,11 C             |
| $\mathbf{H}$ | 10,94 | 11,50        | 11,45 | 11,30         | 11,12 H             |
| O            |       |              |       | 18,05         | 17,77 O.            |

Aus diesen Analysen geht hervor, daß die flüssige Ölsäure aus älteren Sporen die Oxysäure der Ölsäure  $(C_{16}H_{30}O_2)$  aus frischen Sporen ist.

## Nachweis der Zugehörigkeit der flüssigen Öl- und Oxyölsäure zur Akrylsäurereihe bezw. Oxyakrylsäurereihe.

1. Nach Hübl's Methode¹ mittels alkoholischer Jodchlorquecksilberlösung läßt sich auf die Zugehörigkeit der Fettsäuren zu den verschiedenen Säurereihen durch die gefundene Jodzahl schließen.

 $0,215~\mathrm{g}$  flüssige Ölsäure wurden in einer etwa  $200~\mathrm{cm}$  fassenden Glasstopfenflasche mit  $10~\mathrm{ccm}$  reinem Chloroform und  $10~\mathrm{ccm}$  einer

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dingler's Pharm. Journ. Bd. 253, S. 281.

alkoholischen Jodchlorquecksilberlösung versetzt und 2 Stunden bei öfterem Umschütteln sich überlassen. Die dunkelbraune Färbung ging in eine hellere über.

10 ccm Jodchlorquecksilberlösung = 18.1 ccm  $Na_2S_2O_3$  - Lösung.

 $10.35 \text{ ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  - Lösung = 0.127 g J.

Zum Zurückmessen des nicht von der Ölsäure addierten Jods waren erforderlich 2,8 cem Na $_9\rm S_2\rm O_3$ - Lösung = 0,0343 g J.

Die anfangs zur Ölsäure hinzugegebene Menge Jod, welche in  $10~\rm ccm$  Jodchlorquecksilberlösung enthalten, betrug  $0.2221~\rm g$  J. Demnach hatte die Ölsäure  $0.1878~\rm g$  Jod aufgenommen.

Folglich beträgt die Jodzahl 87,4. (0,215 g Ölsäure:0,1878 = 100:x; x=87,4.) Hieraus berechnet sich ein Jodgehalt des gebildeten Jodids zu 46,62 Proz. Das Ölsäurejodid von der Formel  $\mathbf{C_{16}H_{30}J_2O_2}$  besitzt einen Jodgehalt von 50 Proz.

II. Von der Oxylycopodiumölsäure wurde das Bromid dargestellt und in diesem das Brom bestimmt.

Zur ätherischen Lösung der Oxyölsäure wurde ätherische Bromlösung allmählich gefügt bis zur konstanten schwachen Rötung. Zu Anfang trat sofort Entfärbung ein ohne Entwickelung von Bromwasserstoff.

Aus letzterem Verhalten zu schließen, gehört die Säure nur zu den zweifach, nicht vierfach ungesättigten Säuren.

Nach Verdunstung des Äthers blieb eine gelblich weiße, salbenartige Masse zurück, welche in Äther, Alkohol, Chloroform, nicht in Petrolbenzin löslich war. Unter dem Mikroskop zeigten sich nadelförmige Aggregate. Durch wiederholtes Lösen, Umschmelzen, Krystallisieren wurde sie bis zu konstantem Schmelzpunkt (63 bis 65 °) gebracht, so nahezu rein erhalten.

Zur Brombestimmung wurde das vorstehend gewonnene Bromid durch Schmelzen mit Ätznatron zerlegt. Die alkoholische, mit Salpetersäure übersättigte Lösung der Schmelze fällte ich mit in Alkohol gelöstem Silbernitrat.

 $0.4625~\rm g$  Bromid gaben  $0.377~\rm g$  AgBr = 34,70 Prozent. Br.  $\rm C_{16}H_{30}Br_2O_3$  besitzt einen Bromgehalt von 37,20 Prozent.

Die Vermutung, daß die flüssige Lycopodiumölsäure und Oxyölsäure zur Akrylsäurereihe gehören, infolge der Löslichkeit ihrer Bleisalze in 254

Äther, wird durch die Hübl'sche Jodzahl wie durch den prozentischen Gehalt an Brom zur Gewißheit erhärtet.

Um die Konstitution der flüssigen Ölsäure festzustellen, wurde

- 1. zur Spaltung durch Schmelzen mit Ätzkali und Ätznatron geschritten,
- 2. zur Oxydation mit Kaliumpermangat in alkalischer Lösung.

## 1. Spaltungsprodukte der flüssigen Lycopodiumölsäure beim Schmelzen mit Ätzkali und Atznatron.

Der Schmelzprozefs wurde dreimal vorgenommen; und zwar kamen auf einen Gewichtsteil Ölsäure 8 bis 10 Gewichtsteile Ätzalkali.

In allen drei Fällen wurde die Ölsäure in das geschmolzene Ätzalkali allmählich unter Umrühren mit einem Silberspatel eingegossen, darauf längere Zeit die Schmelzung fortgesetzt.

Operation I geschah mit Ätzkali über freiem Feuer: es resultierte eine braun gefürbte Masse; Operation II mit Atznatron über freiem Feuer: es resultierte hier desgleichen eine braun gefürbte Masse; Operation III mit Ätzkali nicht über freiem Feuer, sondern im untersten Fache eines Lufttrockenschrankes; zugleich wurde der Prozefs bereits nach einer Stunde unterbrochen: es resultierte eine in ihrer Hauptmasse gelbe Schmelze.

Bei allen drei Schmelzprodukten wurden die Fettsäuren mit Phosphorsäure frei gemacht; es schieden sich bei I und II braun gefärbte feste, bei III gelb gefärbte salbenartige Säuren ab. Die Trennung der flüssigen flüchtigen Fettsäuren von den nicht flüchtigen festen Säuren geschah durch Destillation im Wasserdampfstrom. Hierbei wurden in allen drei Fällen geringe Mengen einer weißen festen Säure mitgerissen.

Zur Analyse gelangten die aus den Natronsalzen dargestellten Silbersalze der flüchtigen und nicht flüchtigen Fettsäuren.

#### A. Mit Wasserdämpfen flüchtige Säuren.

Operation I. Ätzkali. Mit Silbernitrat nicht fraktioniert gefällt.

1. 
$$0,401$$
 g Ag-Salz =  $0,249$  g Ag =  $62,09$  Proz. Ag.  
2.  $0,2093$  g Ag-Salz =  $0,1319$  g Ag =  $63,02$  , Ag =  $0,121$  g CO<sub>2</sub> =  $15,76$  , C =  $0,0395$  g H<sub>2</sub>O =  $2,09$  , H.

#### Vergleichende Zusammenstellung.

|                      | Berechnet aus                     |                        |               |  |
|----------------------|-----------------------------------|------------------------|---------------|--|
| Gefunden             | $\overline{\mathrm{C_2H_3AgO_2}}$ | $\mathrm{C_3H_5AgO_2}$ | $C_4H_7AgO_2$ |  |
| Proz.                | Proz.                             | Proz.                  | Proz.         |  |
| Ag 62,55 (im Mittel) | 64,67                             | 59,66                  | 55,38 Ag      |  |
| C 15,76              | 14,37                             | 19,89                  | 24,61 C       |  |
| H 2,09               | 1,79                              | 2,76                   | 3,59 H        |  |
| 0 —                  | 19,17                             | 17,69                  | 16,42 O.      |  |

Hieraus ergibt sich, daß das flüchtige Produkt des Schmelzprozesses entweder ein Gemisch aus Propion- und Essigsäure oder Butter- und Essigsäure ist.

Der mittels Schwefelsäure und Alkohol aus dem Natronsalz durch Destillation dargestellte Äthyläther der flüchtigen Säuren besafs den Geruch nach Äthylacetat, jedoch nicht rein, wie es schien, war Äthylbutyrat beigesellt.

Das erhaltene Destillat des Äthyläthers wurde mit Ätzkali verseift, die Seife zur Trockne verdampft. Das trockene Kalisalz gab, mit Arsentrioxyd im Reagenzglase erhitzt, den Geruch nach Kakodyloxyd.

Demnach erscheint der Schlufs, daß das flüchtige Schmelzprodukt neben einer Säure mit höherem Kohlenstoffgehalt hauptsächlich aus Essigsäure besteht, gerechtfertigt.

Operation II. Ätznatron. Fraktionierte Fällung mit Silbernitrat. Fällung a: Silbersalz.

$$0,4236 \text{ g} = 0,2566 \text{ g} \text{ Ag} = 60,57 \text{ Proz. Ag}$$
  
=  $0,279 \text{ g} \text{ CO}_2 = 17,96 \text{ ,} \text{ C}$   
=  $0,094 \text{ g} \text{ H}_2\text{O} = 2,47 \text{ ,} \text{ H}.$ 

Fällung b: Silbersalz.

Die fraktionierte Fällung geschah dergestalt, daß die alkoholische Lösung des Natronsalzes mit einer unzureichenden Menge Silbernitrat versetzt wurde und das Filtrat von neuem gefällt.

|              |               |            | _             |               |
|--------------|---------------|------------|---------------|---------------|
| Operation I. | Operation II. |            | Berechnet aus |               |
|              | Fällung a.    | Fällung b. | $C_2H_3AgO_2$ | $C_4H_7AgO_2$ |
| Proz.        | Proz.         | Proz.      | Proz.         | Proz.         |
| Ag~62,55     | 60,57         | 60,42      | 64,67         | 55,38 Ag      |
| C 15,76      | 17,96         | 18,85      | 14,37         | 24,61 C       |
| H = 2,09     | 2,47          | 2,83       | 1,79          | 3,59 H        |
| 0 —          |               |            | 19,17         | 16,42 0.      |
|              |               |            |               |               |

Aus den vorstehenden Resultaten folgt, daß das flüchtige Schmelzprodukt von Operation I eine größere Menge Essigsäure enthält als
das Produkt von Operation II. Folglich war die Einwirkung von
schmelzendem Ätzkali über freiem Feuer eine tiefer greifende als von
schmelzendem Ätznatron. Mithin stellt die Essigsäure, zugleich in Ansehung der fraktionierten Fällung bei Operation II, nicht das direkte,
sondern ein sekundäres Spaltungsprodukt der ursprünglichen flüssigen
Ölsäure vor.

Um das direkte Spaltungsprodukt möglichst unverändert zu gewinnen, wurde Operation III unter den angegebenen Maßregeln eingeleitet. Hierbei vollzog sich die Spaltung nicht durch die Gesamtmenge der angewendeten flüssigen Ölsäure, wie aus der salbenartigen Konsistenz der nichtflüchtigen Säuren des Kolbeninhaltes zu schließen war.

Operation III. Schmelzen mit Ätzkali. Nicht über freiem Feuer. Nicht fraktioniert mit Silbernitrat gefällt.

Der aus dem Natronsalz dargestellte Äthyläther zeigte den reinen Geruch des Äthylbutyrats. Die ausgeschiedene freie Säure roch deutlich nach Buttersäure. Der Gehalt des Silbersalzes an Silber bestätigt den Charakter der flüchtigen Säure als Buttersäure.

0,2475 g Ag-Salz gaben 0,138 g Ag = 55,7 Proz. Ag. Berechnet aus  $C_4H_7AgO_2$ : 55,38 Proz. Ag.

Somit ist Buttersäure als das direkte Spaltungsprodukt bei der Einwirkung von schmelzenden Ätzalkalien auf die flüssige Ölsäure nachgewiesen.

Die Buttersäure darf ihrer Struktur nach als Isoverbindung bezeichnet werden, da die Säure bei weiterer Einwirkung in Essigsäure zerfällt. Ferner findet dieser Schlus Unterstützung durch das erhaltene flüchtige Oxydationsprodukt der flüssigen Ölsäure mit Kaliumpermanganat: der Isocapronsäure. (cfr. Abschnitt Flüchtige Oxydationsprodukte.)

#### B. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säuren.

Die braun gefärbten festen Spaltungsprodukte wurden in ätherischer Lösung mit frisch ausgeglühter Tierkohle, welche noch warm in die Lösung gebracht wurde, entfärbt. Die Entfärbung gelang vollkommen.

Bei allen drei Operationen resultierten weiße, feste, in Nadeln krystallisierende Säuren, deren Schmelzpunkte nach Reinigung mit heißem Wasser und Alkohol bei 42 bis 430 lagen. Die von den Wasserdämpfen bei der Destillation mit übergerissenen weißen Flocken schmolzen bei 440.

Der Äthyläther des festen Spaltungsproduktes stellte ein Öl vor, das sich bei 2120 unter gewöhnlichem Atmosphärendruck zersetzte.

## Operation I. Ätzkali. Nicht fraktioniert mit Silbernitrat gefällt.

1. 
$$0,1792 \text{ g} = 0,4842 \text{ g CO}_2 = 73,68 \text{ Proz. C}$$
  
=  $0,1915 \text{ g H}_2\text{O} = 11,87$  , H.

2. 0,181 g = 0,49 g 
$$CO_2$$
 = 73,83 " C = 0,1907 g  $HO_2$  = 11,70 " H.

### Zusammenstellung.

|              | 1.    |     | 2.    | $\mathbf{M}$ | ittelzahl | en.          |
|--------------|-------|-----|-------|--------------|-----------|--------------|
|              | Proz. |     | Proz. |              | Proz.     |              |
| $\mathbf{C}$ | 73,68 | / • | 73,83 |              | 73,75     | $\mathbf{C}$ |
| H            | 11,87 |     | 11,70 | : .          | 11,79     | $\mathbf{H}$ |
| 0            |       | 1   |       |              | 14,46     | 0.           |

## β. Analyse des Silbersalzes.

1. 
$$0,2266 \text{ g} = 0,076 \text{ g Ag} = 33,54 \text{ Proz. Ag}$$
  
 $= 0,4153 \text{ g CO}_2 = 49,99 \text{ , } \text{ C}$   
 $= 0,1595 \text{ g H}_2\text{O} = 7,82 \text{ , } \text{ H.}$   
2.  $0,2156 \text{ g} = 0,071 \text{ g Ag} = 32,93 \text{ , } \text{ Ag}$   
 $= 0,3924 \text{ g CO}_2 = 49,64 \text{ , } \text{ C}$   
 $= 0,155 \text{ g H}_2\text{O} = 7,98 \text{ , } \text{ H.}$   
3.  $0,444 \text{ g} = 0,147 \text{ g Ag} = 33,10 \text{ , } \text{ Ag.}$ 

#### Zusammenstellung.

|                        | 1.    | 2.        | 3.            | Mittelzahl | len.         |
|------------------------|-------|-----------|---------------|------------|--------------|
|                        | Proz. | Proz.     | Proz.         | Proz.      |              |
| $\mathbf{A}\mathbf{g}$ | 33,54 | $32,\!93$ | 33,10         | 33,19      | Ag           |
| $\mathbf{C}$           | 49,99 | 49,64     | difference to | 49,82      | C            |
| $\mathbf{H}$           | 7,82  | 7,98      |               | 7,90       | $\mathbf{H}$ |
| O                      |       |           |               | 9,09       | 0.           |

## Operation II. Ätznatron. Fraktionierte Fällung mit Silbernitrat.

a. Analyse der freien Säure.

(Schmelzpunkt 430 [nicht fraktioniert gefällt]).

$$0.176 \,\mathrm{g} = 0.477 \,\mathrm{g} \,\mathrm{CO}_2 = 73.92 \,\mathrm{Proz.} \,\mathrm{C}$$
  
=  $0.194 \,\mathrm{g} \,\mathrm{H}_2\mathrm{O} = 12.24 \,$  , H.

#### β. Silbersalz.

Zu 1,0 g des Natronsalzes wurde gefügt:

- a) 0,34 g Silbernitrat; zum Filtrat:
- b) 0,38 g

### Fällung a. Silbersalz.

## Zusammenstellung.

|                        | 1.    | 2.     | Mittelzahlen. | $ m Berechnet aus \ C_{12}H_{23}AgO_2$ |
|------------------------|-------|--------|---------------|--|
|                        | Proz. | Proz.  | Proz.         | Proz.                                  |
| $\mathbf{A}\mathbf{g}$ | 34,97 | 35,46  | 35,21         | 35,18 Ag                               |
| C                      | 45,83 | 45,41  | 45,62         | 46,90 C                                |
| $\mathbf{H}$           | 7,02  | 6,85   | 6,93          | 7,49 H                                 |
| 0                      |       | ngame. | $12,\!24$     | 10,43 O.                               |

### Fällung b. Silbersalz.

1. 
$$0.1826 \,\mathrm{g} = 0.0609 \,\mathrm{g}$$
 Ag = 33,36 Proz. Ag =  $0.3205 \,\mathrm{g}$  CO<sub>2</sub> = 47.87 , C =  $0.1243 \,\mathrm{g}$  H<sub>2</sub>O =  $7.56$  , H.

2. 
$$0.2187 \text{ g} = \text{(fellt)}$$
 Proz. Ag  
=  $0.376 \text{ g CO}_2 = 46.90$  , C  
=  $0.147 \text{ g H}_2\text{O} = 7.47$  , H.

Zusammenstellung von Operation I und II.

| (            | Operat. I.                     | Operat. II.                           | Berechnet aus  |  |
|--------------|--------------------------------|---------------------------------------|--|--|
| Mi           | ttelzahlen                     | Mittelzahlen                          | $ m C_{12}H_{24}O_2$<br>Schmelzpunkt 43,5 $^{0}$   |  |
|              | Proz.                          | Proz.                                 | Proz.  |  |
| $\mathbf{C}$ | 73,75                          | 73,92                                 | 72,00 C  |  |
| Н            | 11,79                          | 12,24                                 | $12,00  \mathrm{H}$  |  |
| O            | 14,46                          |                                       | 16,00 O.   |  |
| fr           | Nicht<br>aktioniert<br>gefällt | Fraktioniert<br>gefällt<br>Fällung a. | $egin{array}{l} 	ext{Berechnet} \ 	ext{aus} \ 	ext{C}_{12}	ext{H}_{23}	ext{AgO}_2 \end{array}$ | Mittelzahlen von<br>Operat, II.<br>fraktion. gefällt<br>Fällung b. |
|              | Proz.                          | Proz.                                 | Proz.  | Proz.  |
| Ag           | 33,19                          | 35,21                                 | 35,18 Ag   | 33,36 Ag   |
| $\mathbf{C}$ | 49,82                          | $45,\!62$                             | 46,90 C  | 47,39 C  |
| H            | 7,90                           | 6,93                                  | 7,49 H   | 7,51 H   |
| O            | 9,09                           | 12,24                                 | 10,43 O.   | 11,74 O.   |

Da die erhaltene feste Säure bei 43° schmolz, einen ölartigen, unter gewöhnlichem Atmosphärendruck nicht destillierbaren Äthyläther gab, in Nadeln krystallisierte, so wurde sie als Laurinsäure betrachtet, welcher eine geringe Menge unzersetzter ursprünglicher Ölsäure beigemischt war. Die fraktionierte Fällung bestätigt diese Ansicht.

Somit sind die Spaltungsprodukte der Einwirkung von schmelzenden Ätzalkalien auf die flüssige Lycopodiumölsäure ( $C_{16}H_{30}O_2$ ) indentifiziert mit Isobuttersäure und Laurinsäure.

## 2. Oxydationsprodukte der flüssigen Lycopodiumölsäure.

I. 15,0 g flüssige Ölsäure wurden, in überschüssiger wässeriger Kalilauge gelöst, mit Kaliumpermanganat in bekannter Weise oxydiert. Nach Abscheidung der Oxydationsprodukte aus ihren Kaliumverbindungen mittels Phosphorsäure wurde im Wasserdampfstrome destilliert.

Es resultierten dabei mit Wasserdämpfen flüchtige flüssige und nichtflüchtige, feste Säuren, welche als braungefärbter Kuchen im Destilllationskolben zurückblieben.

Die Oxydation geschah zunächst unter Anwendung von Wärme.

#### A. Flüchtige Säuren.

500 ccm des wässerigen Gesamtdestillates, welches zu 3 l aufgefüllt war, erforderten zur Sättigung 3,4 ccm normale Kalilauge.

Die zurückbleibenden 2500 ccm des Destillates wurden zur Überführung in das Natronsalz mit 3.4.5=17 ccm normale Natriumcarbonatlösung gesättigt und eingedampft.

Nach dem Trocknen bei 100 bis 1100 betrug das Gewicht des Natronsalzes  $2,345~\mathrm{g}.$ 

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht des flüchtigen Oxydationsproduktes, falls dieses ein einheitlicher Körper ist, zu 116.

Denn: 17 ccm normale  $Na_2CO_3$ -Lösung = 0,391 g Na.

Gewicht des Natronsalzes = 2,345 g

Gewicht des zur Sättigung erforderlichen Natriums = 0,391 g

Freie flüchtige Säure = 1,954 g

$$0.391:1.954 = 23:x; x = 115.$$

115 + 1 Gewichtsteil Wasserstoff = 116.

Molekulargewicht, berechnet aus  $C_6H_{12}O_2 = 116$ .

Das Natronsalz des flüchtigen Oxydationsproduktes gab Niederschläge mit Silbernitrat, Kupfersulfat, Bleinitrat, Kaliumchlorid; keinen Niederschlag gab es mit Baryumnitrat. Die aus dem Natriumsalz mittels Phosphorsäure befreite Säure war spezifisch leichter als Wasser; unlöslich in Wasser, vom Geruch der Capronsäure. Sie besafs einen Siedepunkt von 1970 (unkorrigiert). (Isobutylessigsäure siedet bei 199,70.) Zinkacetatlösung fällte sie krystallinisch. Mit Weingeist und Schwefelsäure gab sie den charakteristischen Geruch des Äthylcapronats.

Silbersalz des flüchtigen Oxydationsproduktes. Fraktionierte Fällung.

Fällung a. Zu 1,0 g Natriumsalz wurden 0,61 g Silbernitrat gesetzt. Fällung b. Zum Filtrat von a 0,57 g Silbernitrat.

Analyse des Silbersalzes von Fällung a.

1.  $0.2486 \, \mathrm{g} = 0.1218 \, \mathrm{g} \, \mathrm{Ag} = 48.99 \, \mathrm{Proz}$ . Ag  $= 0.285 \, \mathrm{g} \, \mathrm{CO}_2 = 31.27 \, \, , \quad \mathrm{C}$   $= 0.108 \, \mathrm{g} \, \mathrm{H}_2\mathrm{O} = 4.83 \, \, , \quad \mathrm{H}.$ 2.  $0.189 \, \mathrm{g} = 0.093 \, \mathrm{g} \, \mathrm{Ag} = 49.20 \, \, , \quad \mathrm{Ag}$   $= 0.221 \, \mathrm{g} \, \mathrm{CO}_2 = 31.89 \, \, , \quad \mathrm{C}$   $= 0.085 \, \mathrm{g} \, \mathrm{H}_2\mathrm{O} = 4.99 \, \, , \quad \mathrm{H}.$ 3.  $0.207 \, \mathrm{g} = 0.1015 \, \mathrm{g} \, \mathrm{Ag} = 49.03 \, \, , \quad \mathrm{Ag}.$ 

#### Zusammenstellung.

|              | Fällung a. |       |       | Fällung b. | Mittel-   | Berechnet aus             |  |
|--------------|------------|-------|-------|------------|-----------|---------------------------|--|
|              | 1.         | 2.    | 3.    | ranung o.  | zahlen.   | $\mathrm{C_6H_{11}AgO_2}$ |  |
|              | Proz.      | Proz. | Proz. | Proz.      | Proz.     | Proz.                     |  |
| Ag           | 48,99      | 49,20 | 49,03 | 49,29      | 49,13     | 48,43 Ag                  |  |
| $\mathbf{C}$ | 31,27      | 31,89 |       | 31,79      | $31,\!65$ | 32,28 C                   |  |
| $\mathbf{H}$ | 4,83       | 4,99  |       | 5,21       | 5,01      | 4,93 H                    |  |
| 0            |            | _     |       |            | 14,21     | 14,36 O                   |  |

Hiernach unterscheidet sich Fällung b nicht von Fällung a. Folglich ist das flüchtige Oxydationsprodukt der Lycopodiumölsäure ein einheitlicher Körper und mit Capronsäure. und zwar Isobutylessigsäure, identifiziert, da sein Siedepunkt bei 1970 (unkorrigiert) gefunden wurde.

### B. Nichtflüchtige Oxydationsprodukte.

Der braungefärbte Fettsäurekuchen im Destillierkolben wurde wiederholt in heißem Wasser umgeschmolzen und mit Tierkohle entfärbt. Das Produkt zeigte keine Krystallform. der Schmelzpunkt lag anfangs bei 44 bis 70°, dann bei 48 bis 70°.

Silbersalze der nichtflüchtigen Oxydationsprodukte.

Fraktionierte Fällung mit Silbernitrat.

Fällung a. In Anbetracht, daß die flüchtigen Säuren nur aus Capronsäure bestanden, folglich eine Säure von 10 Atomen Kohlenstoff das nichtflüchtige Oxydationsprodukt bilden müßte, wurden zu  $0.8~\mathrm{g}$  des Natriumsalzes  $0.32~\mathrm{g}$  Silbernitrat gefügt.

Fällung b. Das Filtrat von a erhielt die gleiche Menge Silbernitrat.

Analyse des Silbersalzes von Fällung a.

1. 
$$0,423$$
 g =  $0,1475$  g Ag =  $34,87$  Proz. Ag =  $0,628$  g  $CO_2 = 40,49$  , C =  $0,253$  g  $H_2O = 6,64$  , H.

2. 0,178 g = 0,062 g Ag = 34,83 Proz. Ag = 0,269 g 
$$CO_2 = 41,22$$
 , C = 0,1075 g  $H_2O = 6,71$  , H.

Analyse des Silbersalzes von Fällung b.

### Zusammenstellung.

|                        | Fällu | ing a.          | Mittelzahlen. | Dillama l  |  |
|------------------------|-------|-----------------|---------------|------------|--|
|                        | 1.    | 2.              | Mitterzamen.  | Fällung b. |  |
|                        | Proz. | Proz.           | Proz.         | Proz.      |  |
| $\mathbf{A}\mathbf{g}$ | 34,87 | $34,83^{\circ}$ | 34,85         | 29,32      |  |
| $\mathbf{C}$           | 40,49 | 41,22           | 40,86         | 49,02      |  |
| H                      | 6,64  | 6,71            | 6,67          | 8,63.      |  |

Da die vorstehenden Resultate mit den Prozentgehalten keiner bekannten Säure übereinstimmten, außerdem der Schmelzpunkt der einzelnen, zum mindesten zweier Säuren (wie die fraktionierte Fällung zeigt) nicht bestimmt war, wurde eine zweite Oxydation der flüssigen Ölsäure vorgenommen.

II. Während die erste Oxydation innerhalb zweier Tage unter Anwendung von Wärme vollzogen wurde, blieb diesmal Wärmezufuhr ausgeschlossen. Mit dem Zusatz einer sehr verdünnten Kaliumpermanganatlösung zur ätzalkalischen Lösung der flüssigen Ölsäure wurde erst nach Verlauf von 14 Tagen aufgehört, und zwar, als die grüne Farbe des Kaliummanganats erst nach mehreren Stunden verschwand.

Bei der Übersättigung mit Phosphorsäure nach Filtration schieden sich weiße Flocken ab. Die Trennung der flüchtigen Produkte von den nichtflüchtigen wurde wie bei I durch Destillation im Wasserdampfstrome vollzogen.

Obgleich ebenfalls  $15.0~\mathrm{g}$  flüssige Ölsäure in Arbeit genommen waren, resultierten diesmal nur  $0.87~\mathrm{g}$  Capronsäure, welche an ihrem Äthyläther wie ihrer Unlöslichkeit in Wasser erkannt wurde,

gegenüber 2,3664 g Capronsäure bei der ersten Oxydation. Zugleich zeigten die nichtflüchtigen Säuren im Destillationskolben ein anderes Aussehen.

Beim Erkalten schied sich oberhalb der Flüssigkeit eine feste, krystallinische, gelbliche Masse ab — am Boden lagen weiße Flocken.

Die oberhalb befindliche Säure löste sich nicht in heißem Wasser. Obschon ihr Schmelzpunkt bei 103 bis 1040 lag, war sie bei der Destillation im Dampfstrom im siedenden Wasser geschmolzen. Diese Säure, welche kein einheitlicher Körper zu sein schien, wurde mit Äther maceriert. Sie löste sich zum Teil darin unter Hinterlassung eines grauweißen, pulverigen Rückstandes.

Der in Äther gelöste Teil (= Z) des Fettsäuregemisches begann bei  $20\,^{\circ}$  zu schmelzen.

Der grauweiße pulverige Rückstand (= Y), schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol, Schmelzpunkt bei 1130, stellte die größte Gewichtsmenge der erhaltenen Oxydationsprodukte vor.

Die weißen Flocken (= X) des Bodens wurden von Z und Y durch Dekantieren vorsichtig getrennt, mit heißem Wasser und Äther behandelt. Geschmolzen zeigten sie nach dem Erstarren unter dem Mikroskop kleine Schüppchen, deren Schmelzpunkt bei  $116^{\,0}$  lag.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, daß die zweite Oxydation einen scheinbar anderen Verlauf genommen als die erste, bei welcher fast ausschließlich die Endoxydationsprodukte hervorgegangen waren, während hier gerade das Zwischenoxydationsprodukt in größter Menge erhalten wurde.

Die Fettsäure  ${\bf Z}$  erwies sich als ein Gemisch von  ${\bf Y}$  und unoxydierter flüssiger ursprünglicher Ölsäure.

Analyse des Silbersalzes der Säure X.

## Schmelzpunkt 1160.

1. 
$$0,1605 \text{ g} = 0,059 \text{ g Ag} = 36,76 \text{ Proz. Ag}$$
  
 $= 0,233 \text{ g CO}_2 = 39,59 \text{ , } \text{ C}$   
 $= 0,095 \text{ g H}_2\text{O} = 6,57 \text{ , } \text{ H.}$   
2.  $0,11 \text{ g} = 0,0405 \text{ g Ag} = 36,82 \text{ , } \text{ Ag}$   
 $= 0,161 \text{ g CO}_2 = 39,92 \text{ , } \text{ C}$   
 $= 0,064 \text{ g H}_2\text{O} = 6,46 \text{ , } \text{ H.}$ 

#### Zusammenstellung.

|    | 1.    | 2.    | Mittelzahlen.    | Berechnet aus $C_{10}H_{19}AgO_3$ Monoxycaprinsäure. |
|----|-------|-------|------------------|--|
|    | Proz. | Proz. | $\mathbf{Proz.}$ | Proz.  |
| Ag | 36,76 | 36,82 | 36,79            | 36,61 Ag   |
| C  | 39,59 | 39,92 | 39,76            | 40,68 C  |
| H  | 6,57  | 6,46  | 6,51             | 6,44 H   |
| O  |       |       | 16,94            | 16,27 O.   |

Analyse der freien Säure Y (Hauptmenge).

Schmelzpunkt 1130.

0,1095 g = 0,268 g CO<sub>2</sub> = 66,75 Proz. C = 0,112 g 
$$\rm H_2O$$
 = 11,87 , H.

Analyse des Silbersalzes der Säure Y.

1. 
$$0.2944 \,\mathrm{g} = 0.0814 \,\mathrm{g} \,\mathrm{Ag} = 27,65 \,\mathrm{Proz}. \,\mathrm{Ag}.$$
  
2.  $0.19 \,\mathrm{g} = 0.052 \,\mathrm{g} \,\mathrm{Ag} = 27,36 \,\mathrm{g}. \,\mathrm{Ag}$   
 $= 0.329 \,\mathrm{g} \,\mathrm{CO}_2 = 47,22 \,\mathrm{g}. \,\mathrm{C}$   
 $= 0.128 \,\mathrm{g} \,\mathrm{H}_2\mathrm{O} = 7,48 \,\mathrm{g}. \,\mathrm{H}.$   
3.  $0.1356 \,\mathrm{g} = 0.037 \,\mathrm{g} \,\mathrm{Ag} = 27,28 \,\mathrm{g}. \,\mathrm{Ag}$   
 $= 0.2375 \,\mathrm{g} \,\mathrm{CO}_2 = 47,77 \,\mathrm{g}. \,\mathrm{C}$   
 $= 0.112 \,\mathrm{g} \,\mathrm{H}_2\mathrm{O} = 9.17 \,\mathrm{g}. \,\mathrm{H}.$ 

## Zusammenstellung.

|              | 1.    | 2.    | 3.     | Mittel-<br>zahlen. | Berechnet aus<br>C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> AgO <sub>4</sub><br>Dioxypalmitinsäure. |
|--------------|-------|-------|--------|--------------------|--|
|              | Proz. | Proz. | Proz.  | Proz.              | Proz.  |
| Ag           | 27,65 | 27,36 | 27,28  | 27,43              | 27,27 Ag   |
| $\mathbf{C}$ |       | 47,22 | 47,77  | 47,49              | 48,48 C  |
| H            |       | 7,48  | 9,17   | 8,32               | $8,08~{ m H}$  |
| 0            |       |       | ****** | 16,76              | 16,17 O.   |

Zusammenstellung der nicht flüchtigen Produkte von Oxydation I und II.

| Oxydation I.<br>Fällung a. |       | Oxydation II. Säure X. Schmelzpunkt 1160. | Berechnet aus<br>C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> AgO <sub>3</sub><br>Oxycaprinsäure. |  |
|----------------------------|-------|---|--|--|
|                            | Proz. | Proz.                                     | Proz.  |  |
| Ag                         | 34,85 | 36,79                                     | 36,61 Ag   |  |
| C                          | 40,86 | 39,76                                     | 40,68 C  |  |
| $\mathbf{H}$               | 6,67  | 6,51                                      | 6,44 H   |  |
| 0                          |       | 16,94                                     | 16,27 O.   |  |

|              | Oxydation I.<br>Fällung b.                       | Šäi   | ation II.<br>ure Y.<br>punkt 1130.                        | Berechnet aus $\mathrm{C}_{16}\mathrm{H}_{29}(\mathrm{OH})_2\mathrm{AgO}_2$ Dioxypalmitinsäure. |
|--------------|--|-------|---|---|
|              | Proz.  |       | Proz.   | Proz.   |
| Ag           | 29,32  | 2     | 27,43   | 27,27 Ag  |
| C            | 49,02  | 4     | 17,49   | 48,48 C   |
| $\mathbf{H}$ | 8,63   |       | 8,32  | 8,08 H  |
| O            |  | 1     | 16,76   | 16,17 O.  |
|              | Gefunden<br>freie Säure Y.<br>Schmelzpunkt 1130. |       | Berech<br>C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> ((<br>Dioxypaln | $(\mathrm{OH})_2 \mathrm{O}_2$  |
|              |  | Proz. | $\operatorname{Pro}$                                      | Z.  |
|              | C  | 66,75 | 66,66   | 5 C   |
|              | H  | 11,37 | 11,11   | Н   |
|              | O  |       | . 22,28   | 3 O.  |

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß bei der ersten Oxydation dieselben Produkte wie bei der zweiten entstanden waren, nur gelang bei No. I nicht, dieselben durch Fällung mit Silbernitrat scharf zu trennen; ferner, daß die Oxydationsprodukte der flüssigen Lycopodiumölsäure sind:

- a) Isocapronsäure (Isobutylessigsäure),
- b) Monoxycaprinsäure,
- c) Dioxypalmitinsäure (als Zwischenprodukt);

daß bei der ersten Oxydation die Oxydation eine tiefer greifende war als bei der zweiten: weil bei No. I eine große Menge Isocapronsäure und eine geringe Menge Dioxypalmitinsäure — dagegen bei No. II eine große Menge Dioxypalmitinsäure und eine geringe Menge Isocapronsäure erhalten worden war. Folglich muß Dioxypalmitinsäure das erste Oxydationsprodukt sein, welches bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die flüssige Ölsäure entsteht, und welches bei fortschreitender Oxydation in Isocapronsäure und Monoxycaprinsäure zerfällt.

Um diesen Zerfall der erhaltenen Dioxypalmitinsäure nachzuweisen, wurde ein Teil derselben von neuem für sich der Oxydation in ätzalkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat unterworfen. Es entstand als flüchtiges Produkt Isocapronsäure, erkannt sowohl an dem ihr eigentümlichen charakteristischen Geruche wie dem ihres Äthyläthers und an ihrer Unlöslichkeit in Wasser. Im Destillierkolben hinterblieben als nicht flüchtiges Oxydationsprodukt weiße Flöckchen, welche im siedenden Wasser nicht schmolzen; ihr Schmelzpunkt lag über 1000, bei 1600 waren sie zersetzt. (Schluß folgt.)

## Aus dem Laboratorium für experimentelle Pharmakologie zu Strafsburg.

## Über saures Nikotintartrat.

Von Dr. med. H. Dreser, erster Assistent des pharmakologischen Instituts.

Für die Zwecke der experimentellen Pharmakologie ist ein wohl krystallisiertes und haltbares Salz des Nikotins als Ersatz für die leicht verharzenden und braun werdenden Lösungen des freien Alkaloides sehr wünschenswert. Da sämtliche bekannteren einfachen Nikotinsalze nur sehr schwierig krystallisieren und außerdem der Gehalt der zu verwendenden Lösungen dadurch sich nicht ganz sieher angeben läßt, versuchte ich das Nikotin mit Weinsäure zu verbinden, um eine leicht krystallisierende Verbindung zu erhalten, was mir in der That gelang.

Während ich mit der Untersuchung dieses neuen Salzes beschäftigt war, begegnete ich bei der Durchsicht der Litteratur über Nikotinsalze folgender Notiz von W. Posselt und L. Reimann: 1 "Nikotin mit Weinsäure neutralisiert und an der Luft verdunstet, gab eine undeutliche, körnig krystallinische Masse, die leicht in Wasser löslich war." Sonstige Angaben und analytische Daten teilen Posselt und Reimann über ihr Salz weiter nicht mit. Das von mir dargestellte Nikotintartrat, welches ich in schön weißen, zu Büscheln verwachsenen Krystallnädelchen erhielt, ist indessen mit demjenigen von Posselt und Reimann nicht identisch, da es nicht neutral, sondern sauer reagiert. Sucht man in wässeriger Lösung aus Nikotin und Weinsäure krystallisierende Verbindungen zu erhalten, so wird man nur schwer und unvollkommen reüssieren. In Anbetracht, daß die sauren weinsauren Salze des Kaliums und Ammoniums in Alkohol noch beträchtlich schwerer löslich sind als in Wasser, nahm ich die Bildung des sauren Nikotintartrats in alkoholischer Lösung vor unter Einhaltung folgender Darstellungsweise: Zu der freien, unverdünnten, flüssigen Base wurde eine heiß konzentrierte, filtrierte, alkoholische Weinsäurelösung zugesetzt, wobei sich das saure Tartrat bald als ein weißer Syrup ausschied.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> W. Posselt und L. Reimann, Chemische Untersuchung des Tabaks und Darstellung des eigentümlichen, wirksamen Prinzips dieser Pflanze. (Magazin für Pharmacie, herausgegeben von Dr. Ph. L. Geiger, 6. Jahrg., 24. Bd., Karlsruhe 1828.)

nach dem Erkalten wurde noch etwas alkoholische Weinsäurelösung zugesetzt und beobachtet, ob hierdurch eine weitere Ausscheidung von saurem weinsauren Nikotin, eventuell Opalescenz erfolgte. Nach weiterem Stehen wurde allmählich Äther wiederholt in nicht zu großen Portionen zugesetzt, so lange noch Opalescenz eintrat, um das noch gelöste Nikotintartrat aus der alkoholischen Lösung möglichst auszufällen; die überschüssig zugesetzte Weinsäure bleibt bei nicht allzugroßem und unnötigem Ätherüberschuße in Lösung. Nach dem Klarwerden wird die überstehende Ätheralkohollösung abgegossen und der Rückstand in wenig kochendem Alkohol gelöst und von harzigen Trübungen heiß abfiltriert. Bei langsamem Erkalten scheiden sich die amorphen braunen harzigen Verunreinigungen etwas eher aus wie das krystallisierende Nikotinsalz, dessen langsame völlige Abscheidung durch allmählichen Ätherzusatz herbeigeführt wird. Je langsamer die Ausscheidung geschieht, desto schöner bilden sich die Krystallbüschel aus.

In Wasser lösen sich diese Krystalle sehr leicht. Der Nikotingehalt des auf solche Weise mehrmals umkrystallisierten Salzes war am genauesten durch Fällung mittels Platinchlorid zu bestimmen. Das Tartrat wurde in wenig (95 proz.) Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Platinchloridlösung ausgefällt, dann noch Äther zugefügt und nach ein paar Stunden der Niederschlag auf einem gewogenen Filter mit Alkoholäther bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen,¹ getrocknet und gewogen. Alsdann wurde noch der Platingehalt des Niederschlags durch Glühen bestimmt. Die verschiedenen bisher beschriebenen Platindoppelverbindungen des Nikotins entsprechen alle dem Liebig'schen Gesetz über die organischen Platinsalmiake, wonach 28 Gewichtsteile Stickstoff auf 197 Gewichtsteile Platin kommen.

Eine derartige Bestimmung mittels Platinchlorid ergab für:

- A. Nikotintartrat, welches bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war:
  - I. aus 0,520 saurem Nikotintartrat wurde 0,605 Nikotinplatindoppelsalz erhalten, dies geglüht gab 0,2065 Pt; 0,2065 Pt entsprechen 0,1689 Nikotin = 32,48 Proz.,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dieses Filtrat enthielt nur noch Spuren Nikotin, denn nach Entfernung des überschüssigen Platinchlorids mit Chlorkalium gab Kaliumquecksilberjodid und Schwefelsäure nur noch opalescente Trübung.

- II. aus 0,2958 Nikotintartrat resultierten nach dem Fällen und Glühen 0,1165 Pt. entsprechend 0,0953 Nikotin = 32,22 Proz. Mittel aus I. und 11. 32,35 Proz.
- B. Nikotintartrat, welches bei 1000 im Vakuum über Schwefelsäure in dem Trockenapparat von Prof. H. Meyer bis zu konstantem Gewicht getrocknet war:
  - III. aus 0,3612 Salz resultierten 0,1525 Pt. entsprechend 0,1248 Nikotin = 34,55 Proz.

Zur Bestimmung der Weinsäure wurde die wässerige Lösung des sauren Nikotinsalzes mit neutralem Bleiacetat gefällt und auf einem gewogenen Filter mit kaltem Wasser und mit Alkohol bis zum Verschwinden der Bleireaktion im Filtrat ausgewaschen. Der alsdann bei 1100 getrocknete Niederschlag wurde gewogen; er stellte eine Verbindung von Blei mit Weinsäure dar, aber offenbar nicht genau im Verhältnis des neutralen Bleitartrats, sondern es mußte etwas saures Tartrat beigemengt sein, wie dies auch aus vorher angestellten Kontrollbestimmungen mit freier Weinsäure zu schließen war.

So gab z. B. 0,3960 freie Weinsäure

anstatt des berechneten . . . . . 0,9369 Bleitartrats nur . . . . . . . . . . 0,9234  $\,$  , . . . . . . . Differenz = - 1,45 Proz.

Ich löste dieses Bleitartrat in möglichst wenig verdünnter Salpetersäure und fällte mit einem starken Überschufs Schwefelsäure unter Zusatz des gleichen Volums Alkohol 0.7775 PbSO<sub>4</sub> aus; hieraus berechnet sich metallisches Blei zu 0,5311 . . . . . . . 0,9234 Bleitartrat

 $\frac{-0.5311}{0.3923 \text{ Weinsäureradikal}}$   $\frac{0.3923 \times 150}{148} = 0.3975 \text{ Weinsäure.}$ 

Differenz zu 0.3960 = +0.38 Proz.

Auf die nämliche Weise fand ich

IV. in 0,6551 Nikotintartrat einen Weinsäuregehalt von 0,3976 = 60,67 Proz.,

V. in 0,5240 Nikotintartrat einen Weinsäuregehalt von 0,3169
 = 60,48 Proz...

VI. in 0,5988 Nikotintartrat einen Weinsäuregehalt von 0,3616 = 60,39 Proz.

#### Mittel 60.51 Proz.

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurden 0,3931 im H. Meyerschen Trockenapparat bei 1000 im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

VII. 0,3931 hinterliefsen 0,3640, Gewichtsverlust 7,40 Proz.,

VIII. 0,4808 " 0,4458, " 7,28 "

Mittel 7,34 Proz.

Aus diesen Zahlen berechnete sich die Zusammensetzung des untersuchten primären Nikotintartrats zu  $C_{10}H_{14}N_2(C_4H_6O_6)_2 + 2H_2O$ .

|                            |   |     |     | $\mathbf{Bere}$ | chnet: | Gefu   | aden: |
|----------------------------|---|-----|-----|-----------------|--------|--------|-------|
| $\mathrm{C_{10}H_{14}N_2}$ | = | 162 | =   | 32,53           | Proz.  | 32,35  | Proz. |
| $(C_4H_6O_6)_2$            | = | 300 | =   | 60,24           | ;;     | 60,51  | 27    |
| $2\mathrm{H}_2\mathrm{O}$  | = | 36  | =   | 7,23            | 27     | 7,34   | 79    |
|                            |   | 498 | . ] | 100,00          | Proz.  | 100,20 | Proz. |

Wasserfreies saures Nikotintartrat verlangt an

Ein anderes Nikotinsalz, das Nikotinpikrat, war in Wasser zu schwer löslich (desgl. auch in Alkohol), um für experimentelle Zwecke bequem verwendbar zu sein. Bei der Destillation des Nikotins aus dem Pikrat im Dampfstrom und Neutralisation des Destillates mit titrierter Säure erhielt ich aus 0,4285 Nikotinpikrat 0,1809 Nikotin = 42,21 Proz.

Ein aus 1 Molekül Pikrinsäure und 1 Molekül

Nikotin zusammengesetztes Nikotinpikrat verlangt . . . 
$$= 41,43$$
 "

Differenz  $= 0,78$  Proz.

Bei dem Destillationsverfahren bekam ich durch Zersetzung des Nikotins gelegentlich Differenzen von + 3 Proz.; man kann sich daher nur ungefähr mittels dieser Methode über den Nikotingehalt eines Salzes orientieren.

Versuche mit dem primären Nikotintartrat am Frosch zeigten, daß die Wirkungen dieses Alkaloids während der Darstellung des Salzes keine Änderung erlitten hatten, da die starke Anregung der Hautsekretion durch starkes Schäumen der Haut, die Wirkung auf das

Centralnervensystem durch aufgeregtes Umherspringen, klonische Zuckungen und Krämpfe, sowie die zum Teil auf Erregung der motorischen Nervenendigungen beruhenden fibrillären Muskelzuckungen eklatant zu beobachten waren.

Die Fabrikation des Nikotintartrats für den Handelsbedarf hat bereits das Haus E. Merck in Darmstadt aufgenommen.

# Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.

## Über Ammoniumbromid.

Von K. Thümmel-Breslau.

Im Februarheft d. J. d. Zeitschrift S. 120 tritt Herr Dr. Bosetti meiner Angabe, dass sich bei der Einwirkung von Brom auf Ammoniak keine sauerstoffhaltige Verbindung bilde, entgegen.

Die durch verdünnte Schwefelsäure in einem Gemisch von Brom und Ammoniakflüssigkeit entstehende Gelbfärbung ist mir bekannt. Ich kann diese Erscheinung aber nicht als einen Beweis für das Vorhandensein einer "sauerstoffhaltigen" Verbindung ansehen, sondern muß dieselbe aus nachstehenden Gründen dem Vorhandensein von Brombromammonium zuschreiben.

- 1. Trägt man Brom langsam und unter Kühlung in etwa 30 proz. Ammoniaklösung ein, so tritt, wenn etwa die Hälfte des Ammoniaks zersetzt ist, auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure im Überschuß keine Gelbfärbung ein. Dies geschieht jedoch, sobald mit dem Bromzusatz weiter fortgefahren wird, besonders gegen das Ende der Operation. Gelbfärbung durch verdünnte Schwefelsäure erhält man andererseits von vornherein, wenn mit verdünntem Ammoniak und Bromwasser operiert wird. Mithin hängt die Erscheinung lediglich von der Konzentration der Komponenten ab, bei welcher die Einwirkung der beiden auf einander je eine lebhaftere oder trägere ist.
- 2. Lässt man ferner die durch verdünnte Schweselsäure gelb werdenden Lösungen ein bis mehrere Stunden (verdünntere länger als

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Archiv d. Pharm. 1888, p. 1126.

konzentrierte) bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so beobachtet man während des Stehens eine fortdauernde Entwickelung von Stickstoff bei überschüssig vorhandenem Ammoniak, und schließlich tritt in der Lösung nicht mehr Gelbfärbung durch verdünnte Schwefelsäure ein. Denselben Effekt erreicht man bei kleineren Mengen durch Eindampfen der Lösung.

Um die allmählich fortschreitende Zersetzung des  $\mathrm{NH_4Br}$ . xBr quantitativ nachzuweisen, wurden Bestimmungen von (durch verdünnte Schwefelsäure) freigemachtem und von gebundenem Brom in je 20 ccm derselben Lösung gemacht.

Die erste Bestimmung ergab 0,0144 Br und 0,7316 AgBr, nach einer Viertelstunde wurden 0,0120 Br und 0,7400 AgBr und nach drei Viertelstunden 0,0064 Br und 0,7535 AgBr erhalten.

Diese Versuche ad 1 und 2, die stetige Abnahme des freien Broms, das schliefslich völlige Verschwinden der Reaktion überhaupt, weisen darauf hin, daß wir es hier nicht mit einer "sauerstoffhaltigen" Verbindung, sondern lediglich mit der unbeständigen Verbindung von Brom mit Bromammonium zu thun haben. Läge eine sauerstoffhaltige Verbindung vor, so müßte diese, entgegen dem Versuch 1, sogleich neben NH<sub>4</sub>Br entstehen; ebenso müßte, wenn etwa NH<sub>4</sub>BrO entstände, dies nach Analogie ähnlicher Haloidverbindungen in bromsaures Salz beim Erhitzen übergehen, was nicht der Fall ist.

Die Versuche ad 1 und 2 sind in der Weise angestellt, daß in der Lösung Ammoniak im geringen Überschuß vorhanden war. Läßt man aber

3. so viel Brom zum Ammoniak fließen', bis die Lösung schwach gelb gefärbt ist (wobei sie immerhin alkalisch reagiert), und gibt dann rasch eine Spur Ammoniak hinzu, so daß die Lösung gerade farblos wird, dann tritt beim Stehen wieder Gelbfärbung ein — je nach Konzentration rascher oder langsamer.

Diese letzte Gelbfärbung kann nur von der Zersetzung des in der Lösung vorhandenen Brombromammoniums hervorgerufen werden, weil kein Hypobromit oder Bromat diese Erscheinung bewirkt.

Um auch im großen ein Präparat zu erzielen, das nicht durch verdünnte Schwefelsäure gelb gefärbt wird, handelt es sich also lediglich darum, daß (bei überschüssigem NH<sub>3</sub>) dem vorhandenen Brombromammonium Zeit gelassen wird, sich völlig zu zersetzen.

## B. Monatsbericht.

## Allgemeine Chemie.

Die quantitative Bestimmung des Zinks neben Mangan, und zwar als Zinksulfid, läßt sich nach G. Neumann in ameisensaurer Lösung außerordentlich leicht und schnell ausführen. Die Resultate sind sehr gut und die Bestimmung ist in den verschiedensten Verhältnissen des Zinks zum Mangan möglich. (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1889, p. 57.)

Über den Arsengehalt der Futterknochenmehle und dessen Bestimmung berichtet H. Fresenius. Das Rohmaterial zur Darstellung derselben bilden Knochenasche oder auch mehr oder weniger entfettete und entleimte Knochen. Dasselbe wird mit Salzsäure behandelt, die Lösung mit Kalkmilch nahezu neutralisiert, der entstehende feinpulverige Niederschlag von phosphorsaurem Kalk wird mittels Filterpressen ausgewaschen, getrocknet und in den Handel gebracht. Da die rohe Salzsäure gewöhnlich arsenhaltig ist, so wird das Präcipitat — das Futterknochenmehl — ebenfalls arsenhaltig. 25 vom Verfasser untersuchte Proben erwiesen sich sämtlich arsenhaltig, und zwar schwankte der Gehalt zwischen 0,028 und 0,17 Proz. metallischen Arsens.

Zur Bestimmung empfiehlt Fresenius folgendes Verfahren: 10 g

Zur Bestimmung empfiehlt Fresenius folgendes Verfahren: 10 g Knochenmehl werden in einer Retorte mit 100 ccm starker Salzsäure von 1,19 spez. Gewicht übergossen. Nachdem sich das Präcipitat gelöst hat, fügt man 5 ccm einer kalt gesättigten, wässerigen Lösung von Eisenchlorür hinzu und destilliert ab, bis nur ein kleiner Rückstand in der Retorte verbleibt. Das Destillat enthält alles Arsen als AsCl<sub>3</sub>, welches

dann auf bekannte Weise bestimmt wird.

Es tritt bei solchem arsenhaltigen Futterknochenmehle auch die Frage auf, wie hoch der Arsengehalt sein darf, ohne den damit gefütterten Tieren zu schaden. Die Frage kann nur gelöst werden durch Fütterungsversuche an Tieren mit Präcipitaten von genau bekanntem Arsengehalt. Ein ganz geringer Arsengehalt mag günstig wirken, ist es doch bekannt, daß die Viehhändler den Tieren kleine Mengen Arsenik geben, damit letztere ein glattes, schönes Aussehen bekommen. (Zeitsehr. f. analyt. Chemie 1889, p. 64.)

Über das Hydracin berichten Th. Curtius und R. Jay. Tri-Azoessigsäure zerfällt durch Erwärmen mit Wasser oder Mineralsäuren unter Aufnahme von 6 Mol. Wasser in Oxalsäure und Hydracin:

$$C_3H_3N_6(COOH)_3 + 6H_2O = 3C_2H_2O_4 + 3N_2H_4$$
.

Die Oxalsäure zerfällt bei diesem Prozefs, je nachdem man stärker oder schwächer erhitzt, konzentriertere oder verdünntere Mineralsäuren anwendet, mehr oder weniger vollständig in Kohlensäure und Ameisensäure.

Das entstandene Diamid Hydracin scheidet sich in Gestalt des betreffenden Mineralsäuresalzes oder bei der Zersetzung mit Wasser als ameisensaures Hydracin aus. Das Hydracin läßt sich ferner darstellen durch Reduktion von Diazoessigäther mit Zinkstaub und Eisessig, oder mittels Aluminium oder Zinkfeile in alkalischer Lösung; auch durch Kochen der ihrer Konstitution nach noch unbekannten Additionsprodukte von Diazoessigäther mit den Äthern ungesättigter Säuren, z. B. Fumarsäure, Zimtsäure etc.

Bei der Zersetzung der Tri-Azoessigsäure geht der Stickstoff quantitativ in Hydracin über. Die Reaktion verläuft ohne sonstige Nebenprodukte genau nach obiger, beziehungsweise nach folgender Gleichung:

> $C_3H_3N_6(COOH)_3 + 6H_2O = 3N_2H_4 + 3CO_2 + 3CH_2O_2$ Hydracin.

> > $NH_2$

Die physikalischen Eigenschaften des Hydracins sind noch un-NH<sub>2</sub>

bekannt. Höchst wahrscheinlich bildet das Diamid ein Gas oder eine niedrig siedende Flüssigkeit. Es besitzt außerordentliche Verwandtschaft zum Wasser, mit dem es sofort das Hydrat N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O bildet, welches auch gleich entsteht, wenn man Hydracin aus seinen Salzen durch die Oxyde oder Oxydhydrate der Alkalien oder alkalischen Erden in Freiheit setzen will.

Das Hydracinhydrat  $N_2H_4 + H_2O$  bildet eine an der Luft rauchende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 1190 ohne jede Veränderung siedet und sich durch fraktionierte Destillation vom Wasser leicht scheiden läfst. Der Versuch, das Hydracinhydrat durch Baryumoxyd in Hydracin und Wasser zu spalten, misslang. Kochendes Hydracinhydrat greitt Glas stark an und zerstört Kork und Gummi sehr schnell. Es schmeckt laugenartig und hinterlässt auf der Zunge ein brennendes Gefühl. Für niedere Organismen sind die Hydracinsalze, wie die Untersuchungen

von Dr. Loew feststellten, ein sehr starkes Gift.

Salze des Hydracins. Das Hydracin verbindet sich mit einem oder zwei Molekülen einbasischer Säuren zu sehr beständigen Salzen. Dieselben besitzen, selbst in saurer Lösung, auferordentlich stark reduzierende Eigenschaften, wobei Stickstoff und Wasser gebildet werden. Für sich erhitzt, zersetzen sie sich bei hoher Temperatur unter Bildung von Ammoniumsalzen, Stickstoff und Wasserstoff. Die Hydracinsalze besitzen zum Teil ein großes Krystallisationsvermögen, und zwar scheinen die meisten derselben mit den entsprechenden Ammoniumsalzen isomorph zu sein. In Alkohol sind sie fast unlöslich,

NH₀HCl

Hydracinbichlorhydrat | krystallisiert aus Wasser in NH<sub>2</sub>HCl

großen, glänzenden Oktaedern, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Bei 1980 schmilzt es unter Salzsäureentwickelung zu einem klaren Glase, NH<sub>2</sub>. HCl

dem Hydracinmonochlorhydrat . Bei längerem Erhitzen auf 240° NH2

zerfällt dieses vollständig in Chlorammonium, Stickstoff und Wasserstoff:  $N_2H_4$ .  $HCl = NH_4Cl + N + H$ .

Hydracinsulfat N2H4.H2SO4 krystallisiert wasserfrei in dicken. glasglänzenden Tafeln oder langen, dünnen Prismen, welche in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich, in Alkohol unlöslich sind.

Ameisensaures Hydracin N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.2CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erhält man bei der Zersetzung der Tri-Azoessigsäure mit kochendem Wasser. Aus der wässerigen Lösung wird es durch Alkohol in weißen, aus kleinen Krystallnädelchen bestehenden Flocken ausgeschieden.

Die Verfasser stellten ferner das kohlensaure, oxalsaure und salpeter-

saure Hydracin dar. (Journ. f. prakt. Chem. 1889, 39, p. 27.)

Über die Alkaloide der Arecanus berichtet E. Jahns. Es ist bis jetzt noch unbekannt, welchem ihrer Bestandteile die Arcca- oder Betelnüsse ihre ausgedehnte Verwendung als Genussmittel bei den Malayen verdanken, desgleichen woher ihre Wirksamkeit als Bandwurmmittel

stammt. Jahns erhielt drei verschiedene Alkaloide aus der Arecanufs. Durch kaltes Ausziehen der gepulverten Nüsse mit Kalkmilch, Neutralisation mit Schwefelsäure, Filtration nach erfolgtem Einengen, worauf von neuem alkalisch gemacht und dann mit Äther ausgezogen wird, erhält man das vom Verfasser als Arecolin bezeichnete Alkaloid. Aus der mit Schwefelsäure neutralisierten rückständigen Flüssigkeit werden die beiden anderen Alkaloide durch aufeinander folgende Behandlung mit Silbersulfat, Ätzbarvt und Kohlensäure frei gemacht. Die Lösung der reinen Alkaloide wird verdampft und der Rückstand mit kaltem absoluten Alkohol oder Chloroform ausgezogen, wobei das Arecaïn ungelöst bleibt, während das dritte Alkaloid in Lösung geht. Arecolin, C8H13NO2, ist eine farblose, ölige, stark alkalisch reagierende Flüssigkeit, in jedem Verhältnisse in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform löslich. flüchtig und destillierbar und bildet leicht lösliche, zum Teil zerfliessliche Salze. Arecolinplatinchlorid,  $(C_8H_{13}NO_2.11Cl)_2.PtCl_4$ , bildet orangerote, rhombische Krystalle. Das Arecolin scheint die Wirksamkeit der Betelnüsse gegen den Bandwurm zu bedingen und in dieser Beziehung wie auch in Zusammensetzung und Eigenschaften den Pelletierin der Granatrinde nahe zu stehen.

Arecain, C7H11NO2 + H2O, bildet farblose, luftbeständige Krystalle, ist leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol, Ather und Chloroform. Mit Säuren gibt es sauer reagierende, leicht in Wasser, weniger in Alkohol lösliche krystallisierbare Salze. Es steht in seinen Eigenschaften dem Trigonellin nahe und ist wie dieses bei Tierversuchen

unwirksam.

Das dritte Alkaloid der Arecanufs ist amorph, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform und stark alkalisch reagierend. Wegen Mangel an Material konnte es noch nicht untersucht werden. (Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 3404.)

Seltenere Bestandteile der Rübenasche. Ed. O. v. Lippmann konnte sowohl in der Asche vieler Zuckermuster, als auch in der von Zuckerrüben und Rübenblättern die Anwesenheit von Borsäure nachweisen. Ferner fand er, dass in den Schlempekohlen, welche bei der Verarbeitung von Melassen gewonnen werden, Vanadin sich in oft recht erheblichen Mengen anhäuft. Von anderen metallischen Elementen finden sich Mangan, Cäsium und Kupfer spurenweise in der Asche von Rüben, Rübenblättern und Rübenprodukten. (Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 3492.)

Salpetersäureanhydrid. Lothar Meyer fand, dass bei der Darstellung von Salpetersäureanhydrid durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf konzentrierteste Salpetersäure die Mischung einer nahezu wasserfreien Salpetersäure (HNO3) mit Phosphorsäureanhydrid ohne merkliche Erwärmung vor sich geht. Zischen und Entwickelung roter Dämpfe treten nur auf, wenn die Säure nicht genügend entwässert ist. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, 22, p. 23.)

Synthetische Versuche in der Zuckergruppe. Emil Fischer und J. Tafel erhielten sowohl aus Akroleinbromid wie aus Glycerose durch die Einwirkung von Baryt bezw. Alkalien zwei Zuckerarten C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, welche in der Form ihrer Osazone isoliert wurden. Aus dem so erhaltenen a-Acrosazon lässt sich durch Spaltung mit Salzsäure mit Leichtigkeit eine Verbindung gewinnen, welche dem Glukoson entspricht und welche die Verfasser deshalb a-Akroson nennen. Dieses wird durch Zinkstaub und Essigsäure zu einem Zucker reduziert, welcher mit Bierhefe ebenso leicht gärt, wie die natürlichen Zuckerarten. Diese Zuckerart, die a-Akrose, ist die erste synthetische Zuckerart der Hexanreihe, welche mit Hefe gärt. Sie liefert alle charakteristischen Reaktionen der natürlichen Zuckerarten: Dextrose, Lävulose und Galaktose, von denen sie sich nur durch ihre optische Inaktivität unterscheidet. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, 22, p. 97.)

Einige weitere Cocaïne. Im Verlaufe seiner Arbeiten über das Cocain gelangte C. Liebermann zu einem künstlichen Isatropylcocain, welches mit dem von ihm unter den Rohprodukten der Cocain-darstellung aufgefundenen (vergl. Archiv 26, p. 1027) nicht identisch ist. Der synthetische Aufbau desselben geschah durch Erhitzen von Ecgonin mit γ-Isatropasäureanhydrid und Wasser im Wasserbade und Behandeln des so erhaltenen Isatropylecgonins in methylalkoholischer Lösung mit Salzsäuregas.

Auf dieselbe Weise erhielt Liebermann aus Ecgonin und Anissäureanhydrid zunächst das Anisylecgonin und dann das Anisyl-

cocain. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, 22, p. 130.)

Wie H. Frankfeld feststellte, befindet sich unter den Nebenalkaloiden des Cocaïns auch Cinnamylcocaïn, und zwar in nicht unbeträchtlicher Menge. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, 22, p. 133.)

Über Creolin. Th. Weyl hat die beiden Creoline, welche zur Zeit in heftiger Fehde um den besten Markt ringen, einer genauen Untersuchung unterworfen und folgendes interessante Ergebnis erhalten:

| Artmann                       | Jeyes (Pearson) |
|-------------------------------|-----------------|
| Kohlenwasserstoffe 84,9 Proz. | 56.9 Proz.      |
| Phenole 3,4                   | 22,6            |
| Säuren 1,5                    | 0.4             |
| Natrium                       | 2,4 "           |

Die Unterschiede in der Zusammensetzung beider Präparate treten sehr deutlich hervor. Das Verhältnis der Phenole zu dem Kohlenwasserstoffe ist bei Artmann gleich 1:25, bei Jeyes gleich 1:2,5.

Die beiden Creoline haben hiernach nicht viel mehr als

den Namen gemeinsam.

Verfasser macht noch folgende nicht unberechtigte Bemerkung: "Die Darstellung beider Präparate wird von ihren Herstellern geheim gehalten. Trotzdem finden diese Creoline medizinische Anwendung, ohne daß die Zusammensetzung dieser keineswegs ungiftigen Geheimmittel genügend festgestellt wäre." (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, 22, p. 138.)

Untersuchungen über Silicium und Bor. Nach einem von L. Gattermann in Gemeinschaft mit Harris und Maisch ausgearbeiteten Verfahren lassen sich diese Elemente, sowie ihre Halogenderivate, welche bisher nicht gerade einfach darzustellen waren, leicht und billig in größeren Mengen gewinnen. Die Methode beruht auf der Verwendung des Magnesiumpulvers als Reduktionsmittel, während der Reduktion einfach Quarzsand oder Borax unterworfen werden.

Silicium und Silicium magnesium. Erhitzt man feingepulverten und getrockneten Quarzsand mit Magnesiumpulver im Verhältnis der

Gleichung:

 $SiO_2 + 4Mg = SiMg_2 + 2MgO$ ,

so erfolgt Reduktion unter intensiver Lichterscheinung. Das bläuliche halbgeschmolzene Siliciummagnesium, welches so erhalten wurde, entwickelt mit Salzsäure sofort Siliciumwasserstoff, welcher sich in bekannter Weise an der Luft entzündet.

Zur Darstellung von Silicium erhitzt man ein inniges Gemenge von 10 g Magnesiumpulver mit 40 g gepulvertem und gut getrocknetem Sand in einem nicht zu dünnwandigen Reagenzrohre von 2 bis 3 cm Weite und 15 cm Länge, welches man zunächst der Länge nach mäßig vorwärmt und dann unter Drehen des Rohres mit der Stichflamme kräftig erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist eine grauschwarze Masse, die sich leicht aus dem Rohre entfernen, pulverisieren und zur Darstellung der verschiedensten Siliciumpräparate verwenden läfst. Will man z. B. krystallisiertes Silicium gewinnen, so bringt man das Reaktions-produkt in einen Tiegel, drückt einige Stücke Zink hinein und erhitzt, nachdem man den Tiegel mit Lehm verschlossen hat, in einem mäßigen Kohlenfeuer nicht über den Siedepunkt des Zinks. Beim Auflösen des Zinks in verdünnter Salzsäure hinterbleiben dann die schönen, stahlblauen Nadeln des krystallisierten Siliciums.

Silicium chlorid, Silicium tetra bromid. Silicium chlorid wird leicht erhalten, indem man über das erwähnte Reaktionsprodukt unter mäßigem Erwärmen Chlorgas leitet. Auf analoge Weise wurde SiBr<sub>4</sub> dargestellt, und auch SiJ4, wobei stärker erhitzt werden mußte, da das Jod in Folge seiner schwachen Affinitäten sich schwieriger mit dem Silicium verbindet, als die beiden anderen Halogene.

Silicium chloroform. Zur Darstellung des Siliciumchloroforms SiHCl<sub>3</sub> wurde das Reduktionsprodukt zunächst durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure von dem beigemengten Magnesiumoxyd befreit, dann gut abgewaschen, getrocknet und darauf trockenes Salzsäuregas hinübergeleitet und das SiHCl3 durch fraktionierte Destillation - es siedet bei 35 bis 37° — rein erhalten. Ähnlich wurde das Siliciumbromoform SiHBr<sub>3</sub> erhalten. — Durch Einwirkung von Ammoniak auf das Siliciumchloroform hofft Gattermann, zur Silicium blausäure SiNH zu gelangen.

Bor. Zur Darstellung von Bor bringt man in einen hessischen Tiegel ein Gemisch von 1 Teil Magnesiumpulver und 2 Teilen geschmolzenem und fein pulverisiertem Borax, bedeckt behufs Abschluss der Luft mit einer Schicht Borax, verschliefst den Tiegel mit Lehm und erhitzt kurze Zeit in einem Kohlenfeuer. Das Produkt wird mit heißem Wasser ausgelaugt und zur Entfernung des Magnesiumoxydes mit konz. Salzsäure ausgekocht. Man filtriert, wäscht gut aus und trocknet auf dem Wasserbade. Das erhaltene graubraune Reduktionsprodukt enthält neben Bor als Hauptbestandteil noch Borstickstoff und Magnesiumverbindungen. Erhitzt man mit Aluminium im Kohlentiegel, so erhält man grafitartiges Bor in schönen sechsseitigen Tafeln.

Bortrichlorid läfst sich aus dem rohen Bor leicht erhalten durch Überleiten von Chlor unter schwachem Erwärmen. Von beigemengtem Chlor wird es leicht befreit durch Schütteln in der Kälte mit etwas Quecksilber. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, 22, p. 186.)

Über die Bildung von Zuckersäure als Reaktion auf Dextrose berichten R. Gans und B. Tollens. Früher begnügte man sich, wenn eine pflanzliche Substanz direkt oder nach dem Erwärmen mit etwas verdünnter Säure Fehling'sche Lösung reduzierte, mit dem Ausspruche, daß "Traubenzucker" vorhanden bezw. entstanden sei. Jetzt muß man zunächst ermitteln, ob wirklich Kohlehydrat vorhanden ist, was durch die von Tollens festgestellte Thatsache erwiesen wird, dass alle wahren Kohlehydrate beim Erhitzen mit Salzsäure Lävulinsäure liefern. Als Reaktion auf Galaktose dient die Bildung von Schleimsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure. Die Verfasser stellten nun fest, daß als spezifisches Oxydationsprodukt der Dextrose die Zuckersäure auftritt und hierdurch mit Bestimmtheit die Präexistenz von Dextrose zu erweisen ist. - Sie fanden ferner, dass bei der Oxydation von Raffinose Zuckersäure erhalten wurde, wodurch die

Anwesenheit von Dextrose in der Raffinose erwiesen ist. Die Raffinose ist zusammengesetzt aus Galaktose, Lävulose und Dextrose. (Liebig's Annalen d. Chemie 1889, 249, p. 215.)

Quitten- und Salepschleim. Nach denselben Verfassern enthält der Quittenschleim weder Dextrose, noch Lävulose oder Galaktose, dagegen Arabinose, Holzzucker oder einen diesen nahestehenden Körper, wie die Furfuramidreaktion bewies. Einstweilen konnten allerdings die verhältnismäßig leicht krystallisierenden Stoffe Arabinose und Holzzucker nicht gewonnen werden.

Der Salepschleim enthält weder Galaktose noch Arabinose, wohl aber Dextrose und höchst wahrscheinlich Mannose; er unterscheidet sich somit wesentlich vom Quittenschleim. (Liebig's Annalen d. Chemie 1889, 249. p. 245.)

Gärungsversuche mit verschiedenen Zuckerarten stellten W. E Stone und B. Tollens an. Im allgemeinen wird die alkoholische Gärung als eine charakteristische Eigenschaft der wahren Zuckerarten, speziell der Glykosen, betrachtet, obgleich diese Frage in manchen Punkten noch unentschieden ist. Dextrose und Lävulose sind bekanntlich leicht vergärbar, wohingegen die Angaben über Galaktose sich widersprechen und Sorbin (Sorbose) meist als nicht gärungsfähig beschrieben wird. Verfasser fanden, dass die Galaktose mit Bierhefe und Nährlösung annähernd ebenso vollständig vergärt wie Dextrose, wenn auch langsamer. Auch Sorbose gärt mit gewöhnlicher Bierhefe, wenn auch langsamer und weniger vollständig. Arabinose gärt mit Bierhefe und Nährlösung sehr langsam und unvollständig.

Milchzucker hat noch schwächere Gärung als Arabinose. Nach ihrer größeren oder geringeren Gärungsfähigkeit folgen sich: Dextrose, Lävulose, Galaktose, Sorbose (Arabinose, Milchzucker). (Liebig's Annalen d. Chemie 1889, 249, p. 257.)

Über die Verwandtschaft der Schwermetalle zum Schwefel. Vor langer Zeit hatte E. F. Anthon eine Abhandlung über die Einwirkung von Metallsalzlösung auf die Sulfide der Metalle veröffentlicht und gezeigt, dass die unlöslichen Sulfide imstande sind, Lösungen der Metalle in Sulfide überzuführen, indem sie selbst in die löslichen Salze übergehen. Er erhielt z.B. durch Einwirkung von Schwefelkupfer auf Silbernitrat Schwefelsilber und Kupfernitrat, welches in Lösung ging. Auf diese Weise konnte er die Metalle derart in eine Reihe ordnen, dass das Salz eines Metalles das Sulfid des nächstfolgenden zersetzt, sein Sulfid aber vom Salze des vorhergehenden Metalles zerlegt wird. So z. B. gibt Silbernitrat und Schwefelkupfer Schwefelsilber und Kupfernitrat:

 $CuS + 2AgNO_3 = Ag_2S + Cu(NO_3)_2$ 

dagegen wird Schwefelsilber durch Quecksilberchlorid zerlegt:

 $Ag_{2}S + HgCl_{2} = HgS + 2AgCl.$ 

Diese Untersuchungen hat E. Schürmann von neuem aufgenommen und über eine Reihe von Metallen ausgedehnt. Er hat das Resultat gewonnen, dass beim Ordnen der Metalle in oben erwähnter Weise die Verwandtschaft der Schwermetalle zum Schwefel, aus der Beständigkeit der Sulfide abgeleitet, vom Palladium zum Mangan in nachstehender Reihenfolge abnimmt: Palladium, Quecksilber, Silber, Kupfer, Wismut, Cadmium, Antimon, Zinn, Blei, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen, Arsen, Thallium und Mangan. (Liebig's Annalen d. Chemie 1889, 249, p. 326.) O. J.

278 Wasser.

## Nahrungs-, Genussmittel, Gesundheitspslege.

Wasser. Der Verein schweizerischer analytischer Chemiker hat in der Sitzung vom 29. September 1888 Beschlüsse gefaßt, welche die Vorschriften zur Probenahme, die Methoden der Untersuchung und die Normen für die Beurteilung von Trinkwasser betreffen: Die Sinnenprüfung soll weder ausgesprochene Färbung noch Trübung, weder Geruch noch fremden Geschmack des Wassers zeigen. Durch die mikroskopische Prüfung sollen keine lebenden Infusorien nachgewiesen werden können. Die bakterielle Untersuchung soll nicht mehr als 150 Pilzkolonien in 1 ccm Wasser ergeben. Die Resultate der chemischen Untersuchung sind in erster Linie mit denen zu vergleichen, welche reines Wasser der gleichen Örtlichkeit und Art ergibt. Liegt solches Material nicht vor, so gelten folgende Zahlen für die Beurteilung als Grenzzahlen:

|    | Feste Bestandteile                                 | 500 mg im Liter.  |
|----|--|-------------------|
| 2. | Oxydierbarkeit (als $K_2Mn_2O_8$ ).                | 10 mg ,.          |
|    | oder als "organische Substanz"                     |                   |
| 3. | Ammoniak, direkt                                   | Spur              |
|    | durch Destillation                                 | 0,02 mg ,,        |
| 4. | Albuminoides Ammoniak                              | 0,05 mg           |
| 5. | Salpetrige Säure                                   | keine             |
|    | Salpetersäure (als N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) |                   |
| 7. | Chloride (als Cl)                                  | 20 mg             |
| 8. | Sulfate: je nach Örtlichkeit und                   | Gebirgsformation. |

Das Hauptgewicht ist auf Oxydierbarkeit, Ammoniak, albuminoides Ammoniak, salpetrige Säure und Chloride zu legen. (Zeitschr. f. angew.

Chemie 1888, p. 668.)

Th. Bockorny fand im Wasser der öffentlichen Brunnen in Kaiserslautern besonders zwei Arten von Bakterien: 1. ziemlich dicke, unbewegliche, zweiteilige Stäbchen, deren Kolonien auf Gelatine kreisrund und flach sind, glatten Rand und gelblich-weiße Farbe besitzen und die Gelatine nicht oder nur langsam verflüssigen; 2. lebhaft bewegliche, feine, ebenfalls zusammengesetzte Stäbchen, deren Kolonien die Gelatine rasch verflüssigen. In geringer Zahl wurden auch andere Spaltpilze, z. B. Sarcina, gefunden, ab und an auch Sproßhefe, dagegen nicht Cholera-, Typhus- und Milzbrandbazillen. (Durch Zeitschr. f. angew. Chemie 1888, p. 668.)

Samuel C. Hooker hat die von Gräbe und Glaser gemachte Beobachtung, daß auf Zusatz von oxydierenden Agentien in kleiner Quantität zu einer Lösung von Carbazol (oder Diphenylimid  $\frac{C_6H_4}{C_6H_4}$ NH)

in konzentrierter Schwefelsäure eine intensiv grüne Färbung entsteht, angewendet zur Schätzung von Salpetersäure in natürlichen Wässern und gefunden, dass Wasser, welches nur zwei Millionstel Salpetersäure enthält, noch eine deutliche Reaktion liefert. Nach Angabe des Verfassers gelangt der Versuch in der Weise zur Ausführung, dass man 2 com oder weniger des zu prüfenden Wassers mit 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure mischt und nach dem Abkühlen eine kleine Menge Schwefelsäure, welche Carbazol gelöst enthält, zusetzt. Die entstehende grüne Färbung wird verglichen mit derjenigen, welche verschiedene Quantitäten einer Lösung von Kaliumnitrat von bestimmtem Gehalt unter gleichen Bedingungen hervorrusen. (Ber. d. d. chem. Ges. 1888, p. 3302.)

Um geringe Mengen von Eisen im Wasser quantitativ zu ermitteln, benutzt Adoph F. Jolles die Farbennuancen, welche Rhodanammonium hervorbringt, indem die hervorgebrachte Färbung verglichen wird mit der, welche sich zeigt auf Zusatz von Rhodanammonium in Lösungen, welche genau bekannte kleine Mengen von Eisenoxyd enthalten. Die Grenzzahlen, bis zu welchen genaue Resultate erzielt werden können, sind 0,4 mg und 0,05 mg für 100 cem Wasser. Ist der Gehalt an Eisen größer, so hat man eine entsprechende Verdünnung vorzunehmen. Da man nach diesem Verfahren nur Aufschluß erhält über das vorhandene Eisenoxyd, so muß man, um den Gesamtgehalt eines Wassers an Eisen zu ermitteln, vorher mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure oxydieren. Die Gegenwart von Chloriden, Nitraten, Nitriten und Carbonaten der Alkalien und alkalischen Erden rufen in einer solchen Konzentration keine Störung hervor. (Archiv f. Hygiene 1888, p. 402.)

Obstkraut. Um das sogenannte rheinische Obstkraut, welches hergestellt wird durch Eindampfen der zum Auslaugen von in einer Mühle zerkleinerten Äpfeln bezw. Birnen benutzten Flüssigkeit, auf Rübenkraut, gewonnen durch Eindampfen des Auszuges von Zuckerrüben, zu prüfen, gibt A. Stutzer zwei Methoden an, welche auf dem verschiedenen Drehungsvermögen des Obstkrautes, des Rübenkrautes und auf dem verschiedenen Stickstoffgehalt beruhen. Nach Angabe des Versassers werden 100 g Obstkraut in einem Becherglase abgewogen, in wenig heißem Wasser gelöst und diese Lösung auf 250 ccm verdünnt. 200 ccm dieser Lösung werden mit einer annähernd gleichen Menge Knochenkohle längere Zeit stehen gelassen, filtriert und vom Filtrate 100 ccm mit 10 ccm Bleiessig versetzt. Die abermals filtrierte Flüssigkeit wird im 220 mm-Rohr im Wild'schen Polaristrobometer polarisiert, wobei der Drehungswinkel schwankte von —5° 10' bis 10° beim Obstkraut, von +6 bis 9° beim Rübenkraut. Versasser nimmt als unterste Grenzzahl für Obstkraut —5°, für Rübenkraut +5° an. Der nach der Kjeldahl'schen Methode gefundene Stickstoffgehalt schwankte bei Obstkraut zwischen 0,06 bis 0,16 Proz., bei Rübenkraut zwischen 0,49 bis 0,65 Proz. Die Grenzzahl liegt beim Obstkraut unter 0,25 Proz., beim Rübenkraut über 0,4 Proz. Stickstoff. (Zeitschr. f. angew. Chemie 1888, p. 700.)

Biercouleur. Infolge Trübewerdens von Bier, welches mit Biercouleur gefärbt war, wurde letztere untersucht, wobei die Anwesenheit zahlreicher Pilzsporen, hefeartiger Zellen und Kokken konstatiert wurde. A. Ball empfiehlt außer peinlicher Sauberkeit der Gefäße jedesmaliges längeres Kochen der zur Verwendung kommenden verdünten Couleur. (Durch Chem.-Zeit. 1888. Chem. Repert. p. 314.)

Kaffeebohnen. A. Stutzer macht aufmerksam auf die im Handel vorkommenden künstlichen Kaffeebohnen. In Köln existieren zwei Fabriken, welche derartige Bohnen aus geröstetem Getreidemehl, dem irgend ein Bindestoff zugesetzt wird, fabrizieren. Diese künstlichen Bohnen unterscheiden sich von den echten dadurch, daß die Vertiefung auf der inneren Seite zu gleichmäßig hergestellt ist und dort die Überreste der Pergamenthaut fehlen. (Pharm. Centralh. 1888, p. 605.)

Diese Kunstbohnen unterscheiden sich, wie Stutzer anführt, nach den Versuchen Reitmair's von den echten Bohnen dadurch, daß sie in Äther sofort untersinken, während echte Bohnen infolge ihres Fettgehaltes zunächst größtenteils schwimmen. Werden Kaffeebohnen mit einer heißen, stark oxydierenden Flüssigkeit wie Königswasser u. s. w., behandelt, so werden die echten viel schneller entfärbt als die künstlichen. (Zeitschr. f. angew. Chemie 1888, p. 699.)

Nach A. Stutzer und Ö. Reitmair ist der Zusatz von Zucker und Syrup während des Brennens der Kaffebohnen durchaus nicht, wie vielfach angenommen wird, für den Kaffee vorteilhaft, weil durch eine derartige Behandlung die Entfernung der brenzlichen Produkte verhindert und das feine Aroma des Kaffees durch die brenzlichen Stoffe und durch den Geschmack des gebrannten Zuckers teilweise verdeckt wird. Verfasser verfahren bei der Untersuchung von gebranntem Kaffee derartig, daß 20 g ganze Kaffeebohnen in einem Literkolben mit 500 ccm Wasser genau 5 Minuten lang heftig geschüttelt werden, dann mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und die Flüssigkeit sofort filtriert wird. Von dem Filtrat werden 50 ccm in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, 2 Stunden lang bei 95 bis 990 getrocknet. gewogen, verascht und nochmals gewogen. An organischen Extraktivstoffen wurden gefunden im reinen Kaffee 0,44 bis 0,72 Proz., bei gezuckertem Kaffee dagegen 1,81 bis 8,18 Proz. Reine Kaffeebohnen geben beim Schütteln mit kaltem Wasser keinen Farbstoff ab, gezuckerte Bohnen färben dasselbe mehr oder weniger stark. Verfasser halten das Verfahren J. Königs, mit heißem Wasser auszuziehen, für weniger empfehlenswert, fanden auch nicht so große Unterschiede im Feuchtigkeitsgehalt der gezuckerten und nicht gezuckerten Bohnen. Um das Extrakt von Kaffebohnen zu bestimmen, laugen Verfasser eine bestimmte Menge Bohnen, welche sich in einem gelochten Platintiegel befinden, mit heißem Wasser aus, trocknen den Tiegel bei 95 bis 99° und bestimmen durch Wägung den Rückstand, wodurch dann durch Differenzbestimmung der Extraktgehalt berechnet wird. Diese Methode führt schneller zum Ziele, als die direkte Bestimmung des Extraktes durch Eindampfen des zum Auslaugen verwendeten Wassers, weil die Flüssigkeit eine sehr große ist. (Zeitschr. f. angew. Chemie 1888, p. 701.)

Bier. A. Hilger hat eingehendere Untersuchungen angestellt, inwieweit Bier sich in Flaschen, welche längere Zeit aufbewahrt werden, verändert, was bei der Beurteilung eine Rolle spielen kann. Verfasser hat gefunden, daß Biere von normaler Beschaffenheit, welche unter genügenden Vorsichtsmaßregeln gefüllt und namentlich bei nicht zu hoher Temperatur aufbewahrt wurden, längere Zeit unverändert bleiben, oder doch nur geringe Veränderungen, besonders in der Acidität, zeigen. (Archiv f. Hygiene 1888, p. 445.)

## Vom Auslande.

Aluminiumsesquisulfit und Aluminiumpersulfit werden von Dr. Wade (Pharm. Record Nov. 1, p. 347) als nicht irritierende und ungiftige Antiseptica empfohlen. Ersteres ist in Wasser unlöslich, letzteres löst sich in Wasser.

Obgleich die antiseptische Wirkung dieser Aluminiumverbindungen noch nicht genau durch Experimente festgestellt ist, so wird doch von Dr. Wade angenommen, daß dieselbe hinter der des Aluminiumacetats nicht zurücksteht und etwas weniger als die Hälfte des Quecksilberchlorids beträgt. Ca. 2 g des Aluminiumsesquisulfits wurden innerlich verabreicht und ohne Magenbeschwerden zu verursachen ertragen.

Das Sesquisulfit kann dargestellt werden durch eine Mischung der wässerigen Lösungen von Kalialaun (10 Teile) und Natriumsulfit (8 Teile); der sich abscheidende Niederschlag wird ausgewaschen und getrocknet. Das Persulfit wird aus dem Sesquisulfit durch Einwirkung von wässeriger schwefliger Säure erhalten. Die Lösung des Persulfits wird ohne Anwendung von Wärme zur Krystallisation gebracht. (Pharm. Journ. Transact. III. Ser. Nr. 962, p. 425.)

Über eine charakteristische Wismutreaktion berichtet E. Léger. Bekanntlich dient eine Auflösung von Wismutjodid in Jodkalium als allgemeines Alkaloidreagens, indem eine große Zahl der Alkaloide mit diesem Reagens unlösliche orangegelbe Niederschläge geben, die jedoch über die Natur des Alkaloids keinen weiteren Außehluß liefern. Léger empfiehlt nun, diese Reaktion zum Nachweis von Wismut zu benutzen, und wählte als geeignetstes Alkaloid das Cinchonin, und zwar eine Auflösung von 1 g Cinchonin und 2 g Jodkalium in 100 g Wasser. Aus Wismutnitratlösungen füllt dieses Reagens sofort einen orangegelben Körper aus, wahrscheinlich denselben Körper, den eine Auflösung von Wismutjodid in Jodkalium aus Cinchoninlösungen ausfällt. Die Jodkaliumcinchoninlösung ermöglicht noch den Nachweis von Wismut aus Lösungen, die in 500 000 Teilen noch 1 Teil Wismut enthalten; jedoch sind dabei folgende Bedingungen zu beobachten: 1. Von dem Reagens ist ein Überschuß zuzusetzen, 2. ist ein allzugroßer Überschuß von Salpetersäure zu vermeiden und 3. darf keine Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure zugegen sein.

Der erhaltene orangegelbe Niederschlag ist in Alkohol löslich; von Alkalien wird er unter Entfärbung zersetzt und Cinchonin, Jodkali und Wismutoxyd gebildet. Mit den Salzlösungen derjenigen Metalle, die, wie das Wismut, durch Schwefelwasserstoff gefällt werden und deren Sulfide in Schwefelammonium unlöslich sind, gibt das Jodkaliumeinchoninreagens oder auch eine gesättigte wässerige Lösung von basischem Cinchoninhydrojodid, die auch als Ersatz für obiges Reagens dienen kann, folgende

charakteristische Niederschläge:

Mit Quecksilber (in geringer Menge) gelbgrün, durch einen Überschufs des Reagens schwarz werdend.

Mit Quecksilber (in großer Menge) gelblich-weiß.

Mit Cadmium weifs, oft etwas gelblich.

Mit Silbersalz entsteht Jodsilber, ist aber das Reagens im Überschußs zugesetzt, so entsteht ein intensiv gelb gefärbter Niederschlag, der Cinchonin enthält.

Mit Kupfer entsteht ein kastanienbrauner Niederschlag.

Mit Blei ein schwefelgelber, in einem Überschufs von Bleinitrat lös-

licher Niederschlag.

Das Jodkaliumcinchoninreagens eignet sich trotz seiner Empfindlichkeit nur zum qualitativen Nachweis des Wismuts, da die gebildeten Niederschläge keine konstante Zusammensetzung besitzen. (Journ. de Pharm. et de Chim. T. XVIII Nr. 12, p. 529.)

Über zwei weitere Leberthranalkaloide berichten Gautier und Mourgues. Aus einem mit alkoholischer Oxalsäurelösung bewirkten Auszug des Leberthrans hinterblieb nach Entfernung der flüchtigen Basen durch fraktionierte Destillation bis zu 215° eine braune dicke Masse; dieselbe wurde mit Äther extrahiert, und nach Verdunstung des Lösungsmittels blieb eine teigartige Masse zurück, die sich zwar langsam, aber fast vollständig in verdünnter Salzsäure löste und aus der zwei feste Basen, von den Verfassern Asellin und Morrhuin genannt, abgeschieden werden konnten. Die Trennung der beiden Basen konnte mit Platinchlorid ausgeführt werden, da das Chloroplatinat der ersteren Base schwer resp. nur in heißem Wasser löslich ist, während das Chloroplatinat der letzteren Base durch eine leichte Lösuchkeit in kaltem Wasser ausgezeichnet ist.

A sellin  $(C_{25}H_{32}N_4)$  kommt nur in sehr geringer Menge im Leberthran vor; es stellt eine fast farblose, amorphe, lichtempfindliche Masse dar, die beim Erhitzen zu einer zähen, gelblichen, aromatisch riechenden Flüssigkeit schmilzt. Es ist in Wasser fast unlöslich, erteilt demselben jedoch einen bitterlichen Geschmack sowie schwach alkalische Reaktion.

Morrhuin (C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>) bildet etwa ein Drittel sämtlicher im Leberthran vorkommenden Basen. In freiem Zustande bildet es eine ölige, dicke, an-

genehm riechende Flüssigkeit, die auf dem Wasser schwimmt und darin löslich ist. Es reagiert sehr stark alkalisch, fällt Kupfersalze, aber ohne das gefällte Kupferoxydhydrat wieder aufzulösen. Die Base ist ausgezeichnet durch ihre schweifs- und harntreibende Wirkung. (Journ. de Pharm. et de Chim. T. XVIII. Nr. 12, p. 535.)

Morrhuinsäure, ein gleichzeitig basische und saure Eigenschaften besitzender Körper, wurde von Gautier und Mourgues aus dem Leberthran dargestellt. Sie kommt in ziemlich beträchtlicher Menge in Form einer lecithinartigen Verbindung im Thran vor, die sich beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien in Glycerin, Phosphorsäure und die sogenannte

Morrhuinsäure spaltet.

Um die Säure abzuscheiden, genügt es, den Thran mit 5 Proz. Salzsäurealkohol bei einer Temperatur von 35° zu extrahieren: der Auszug wird mit Kaliumcarbonat neutralisiert und bei 45° im Vakuum verdunstet; der Rückstand wird angesäuert, einen Augenblick auf 100° erwärmt und mit Alkohol extrahiert. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt die Säure als zähe, ölige, gefärbte Flüssigkeit zurück. Zur Reinigung wird das Bleisalz der Säure dargestellt und dasselbe mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Frisch gefällt, stellt die Säure eine ölige Masse dar, die nach und nach härter wird und schliefslich in flachen quadratischen Prismen oder lanzenspitzenähnlichen Formen krystallisiert erhalten werden kann. Sie löst sich in heißem Wasser, scheidet sich beim Erkalten aber wieder ab.

Ihre Lösungen besitzen einen aromatischen unangenehmen Geruch. Bemerkenswert ist die Säure durch die Eigenschaft, sowohl mit Basen, als auch mit Säuren Verbindungen einzugehen. Das salzsaure Salz ist krystallisierbar, durch viel Wasser wird es teilweise zersetzt. wobei sich die Säure in Form einer Emulsion abscheidet.

Bei der Destillation mit Kalk liefert die Säure eine Pyridinbase; bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Pyridincarbonsäure, sie wird daher von den Verfassern zu den Hydropiridinderivaten gerechnet und ihre Formel zu  $C_9H_{13}NO_3$  angegeben. (Journ. de Pharm. et de Chim. T. XVIII No. 12, p. 532.)

Über das aus neutralen Zinnchlorür- oder Zinnchloridlösungen durch metallisches Zink abgeschiedene Zinn teilt Léo Vignon einige bemerkenswerte Eigenschaften mit, die auf der leichten Oxydationsfähigkeit des auf diese Art und Weise dargestellten metallischen Zinns beruhen. Dieses Zinn zieht begierig Sauerstoff an, es wird Zinnoxydul gebildet und nach mehrtägigem Stehen an der Luft beträgt der Zinnoxydulgehalt 20 bis 33 Proz. Durch diesen Gehalt an Zinnoxydul büfst das Zinn seine Schmelzbarkeit ein, beim Erhitzen an der Luft verbrennt es wie Feuerschwamm; in einem Kohlensäurestrom zwei Stunden lang rotglühend erhalten, bilden sich zwar viele kleine Metallkügelchen, die aber durch dazwischen gelagertes graues Pulver am Zusammenschmelzen gehindert werden. Die Metallkügelchen können leicht von dem grauen Pulver getrennt werden, sie sind schmelzbar wie normales Zinn, das graue Pulver dagegen verbrennt lebhaft in Berührung mit Luft. Nur das aus neutralen Zinnsalzlösungen abgeschiedene Zinn besitzt die eben genannten Eigenschaften; das aus sauren Lösungen ausgefällte Zinn ist schmelzbar und gleicht in allen seinen Eigenschaften dem normalen Zinn. (Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX No. 1, p. 38.)

Glykolsäure und Brenzweinsäure wurden von A. und F. Buisine in den Wollwaschwässern aufgefunden und daraus isoliert und damit die Zahl der Säuren in den Schweißsekretionen um zwei weitere vermehrt. Von Säuren wurden bis jetzt darin aufgefunden: Die Fettsäuren von der Essigsäure bis zur Caprylsäure, die Oxysäuren dieser Fettsäuren: Glykolsäure und Milchsäure, und deren Amidosäuren: Glykokoll und Leucin; die zwei basischen Säuren: Oxalsäure, Bernsteinsäure, normale Brenzweinsäure; ferner Äpfelsäure, sowie noch verschiedene andere Säuren, wie: Hippursäure, Benzoësäure, Harnsäure etc. (Ac. d. sc. 107, p. 789, 1888, d. Journ. de Pharm. et de Chim. 1889, T. XIX, p. 33.)

Inkompatibilität einiger Antiseptica. Folgende häufiger gebrauchte Antiseptica wirken zersetzend auf einander ein, so daß eine gleichzeitige Anwendung der paarweise znsammengestellten Antiseptica unzulässig ist. Sublimat und Jod; — Sublimat und Seife; — Carbolsäure und Jod; — Carbolsäure und Kaliumpermanganat; — Jod und Seife; — Salicylsäure und Seife; — Salicylsäure und Kaliumpermanganat; — Kaliumpermanganat und Öl; — Seife und Glycerin. (Journ. de méd. de Paris, durch Journ. de Pharm. et de Chim. 1889, T. XIX, p. 24.)

Einige Rhodiumverbindungen sind von E. Leidié dargestellt und untersucht worden.

Das Rhodiumammoniumchloronitrat RhCl<sub>3</sub>,3NH<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>. NO<sub>3</sub> bildet sich beim Vermischen einer konzentrierten Lösung von Rhodiumammoniumchlorid und Chlorammonium mit Salpetersäure und krystallisiert beim Verdunsten der Lösung als pfirsichblutfarbige Schuppen aus; durch reines Wasser wird das Salz zersetzt.

Das neutrale Sulfat Rh<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ist ein ziegelrotes, in Wasser schwer lösliches Pulver, beim Kochen mit viel Wasser wird es zersetzt in Schwefelsäure und ein in Wasser unlösliches citronengelb gefärbtes basisches Sulfat.

Die oxalsauren Doppelsalze, wie das Rhodiumkaliumsalz, Rhodiumnatriumsalz, Rhodiumammoniumsalz, können leicht in granatroten Krystallen erhalten werden, sie sind in Wasser leicht löslich, aber nur in konzentrierten Lösungen konstant, durch viel Wasser werden sie zersetzt und Rhodiumoxyd abgeschieden.

Mit Chlorbaryum gibt das Rhodiumkaliumoxalat das in kaltem Wasser fast unlösliche, in heißem nur wenig lösliche Rhodiumbaryumsalz. (Journ. de Pharm. et de Chim. 1889, T. XIX, p. 7.)

Yarak ist der Name eines gegorenen Getränkes, das den wilden Stämmen am oberen Orinoko bei ihren Festlichkeiten als Berauschungsmittel dient. M. V. Marcano hat sich zwei Monate lang in jenen Gegenden aufgehalten und beschreibt nun die Bereitungsweise des Yarak. Das Ausgangsprodukt der Bereitung ist das Cassavemehl aus den Wurzelknollen der Mandiok- oder Cassavepflanze (Manihot utilissima, zu den Euphorbiaceen gehörig). Um dasselbe gärungsfähig zu machen, wird es befeuchtet und mit Bananenblättern bedeckt. Nach einigen Tagen wird die Masse durchgeknetet, zu einem Cylinder geformt und gut in Bananenblätter eingehüllt. Der Cylinder wird in eine etwas geneigte Lage gebracht und an seinem unteren Ende angebohrt: nach einiger Zeit sickert dann aus dieser Öffnung eine dicke, sehr süße Flüssigkeit. In den oberen Teil des Cylinders wird dann in kleinen Portionen ein Aufguß einer bitteren und aromatischen Pflanze eingeführt, die Flüssigkeit durchdringt die Paste, und aus der unteren Öffnung fliesst dann ein Syrup, der nach seiner Verdünnung mit Wasser in lebhafte Gärung kommt und ein berauschendes Getränk liefert. Andere Stämme begnügen sich damit, Stücke der in Cylinderform gebrachten Masse in Wasser zu werfen, es tritt eine Gärung ein und das Endprodukt ist eine trübe alkoholische Flüssigkeit. (Ac. d. sc. 106, p. 743, 1888, d. Journ. de Pharm. et de Chim. 1889, T. XIX, p. 27.)

Zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure empfiehlt G. Linossier folgendes Verfahren:

Die mit Salpetersäure angesäuerte Phosphatlösung, welche salzsäureund schwefelsäurefrei sein muß, wird in einer Porzellanschale fast bis zum Sieden erhitzt und mit einem Überschuss von Wismutnitrat versetzt. Das gebildete Wismutphosphat setzt sich rasch ab und wird durch Dekantation mit kochendem Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser keine saure Reaktion mehr zeigt. Die Waschwässer werden durch ein Filter gegossen, das Filter schliefslich auf einen reinen Kolben gesetzt und Schwefelwasserstoffwasser darauf gegossen, um etwa beim Auswaschen mitgerissenes Wismutphosphat zu zersetzen. Der in der Schale zurückgebliebene Niederschlag wird nun ebenfalls wiederholt mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt, nach dem Absitzen die darüberstehende klare Flüssigkeit durch das Filter gegossen, der Niederschlag schliefslich auch auf das Filter gebracht und so lange mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, bis das Abtropfende Orange Poirrier nicht mehr rötet.

Die abfiltrierte Flüssigkeit wird durch Kochen von überschüssigem H<sub>o</sub>S befreit und die Phosphorsäure direkt mit <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-Normalnatronlösung

bestimmt, wobei als Indikator Orange Poirrier verwendet wird.

Um den Endpunkt der Titration sicherer erkennen zu können, wird empfohlen, neben dem Ballon mit der Phosphorsäure einen gleichen Ballon mit ebensoviel Wasser, dem die gleiche Menge des Indikators zugesetzt ist, aufzustellen und so lange mit dem Zusatz der Normallauge fortzufahren, bis die Farbe in beiden Ballons dieselbe ist. (Bull. Soc. Chim., d. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVIII, p. 548.)

Die Bestimmung von Chlor wird nach Linossier und Lignon in ganz ähnlicher Weise ausgeführt. Als Fällungsmittel kann Silbernitrat oder noch vorteilhafter Mercuronitrat verwendet werden. Das ausgefällte Mercurochlorid (Calomel) setzt sich sehr rasch ab und wird dann in gleicher Weise mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt und schliefslich die freie Salzsäure mit <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-Normalnatronlösung titriert. (Bull. Soc. Chim., d. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVIII, p. 550.)

Volumetrische Bestimmung von Blei mit Ferrocyankalium. M. Yvon hat zahlreiche Bestimmungen von Blei bei Gegenwart von Zinn gemacht und gelangte dabei zu einem rasch ausführbaren Verfahren, bei dem weder eine Entfernung des Zinns noch ein Auswaschen von Niederschlägen notwendig ist. Das Blei wird als Ferrocyanblei vollständig durch Ferrocyankalium ausgefällt, es darf jedoch keine freie Salpetersäure zugegen sein, während dagegen die Anwesenheit von Essigsäure nicht von Einflus ist.

Das Ende der Reaktion wird durch Eisenchloridlösung angezeigt.

Zur Bestimmung sind folgende drei Lösungen erforderlich:

1. Normale Bleilösung, eine Auflösung von 15,987 g kryst. Bleinitrat in 1000 ccm (1 ccm = 1 cg metallisches Blei);

2. Ferrocyankaliumlösung, 10,201 g kryst. Salz in 1000 ccm (1 Volumen dieser Lösung fällt ein gleiches Volumen der normalen Blei-

lösung):

3. Eisenchloridlösung, 1 Teil flüssiges Eisenchlorid in 250 Teile H<sub>2</sub>O. 10 ccm der normalen Bleilösung werden unter Umrühren tropfenweise mit der Ferrocyankaliumlösung (aus einer in <sup>1</sup>/<sub>10</sub> ccm geteilten Bürette) versetzt, wenn fast 10 ccm letzterer Lösung zugesetzt sind, wird nach jedem weiteren Zusatz mit einem Glasstabe eine Reihe der Eisenchloridlösungtropfen (auf einer Porzellansläche befindlich) berührt. Sobald eine Blaufürbung eintritt, ist die Titration beendigt, die verbrauchten Cubikcentimeter werden notiert, nochmals 10 ccm Bleilösung zugesetzt und zur Kontrolle die Titration nochmals ausgeführt. Man erhält so den genauen Titer der Ferrocyankaliumlösung, jeder Cubikcentimeter derselben entsprischt einem Centigramm metallischen Bleies.

Zur Bestimmung des Bleies aus einer Legierung von Blei und Zinn werden 0,5 bis 1,0 der Legierung mit heißer, verdünnter Salpetersäure behandelt. Wenn alles Zinn zu Zinnsäure oxydiert ist, wird Wasser bis zu einem Volumen von 30 bis 40 ccm zugesetzt, die freie Säure mit verdünnter, im Überschußs zugesetzter Natronlauge gebunden und das hierbei abgeschiedene Bleioxyd in einem geringen Überschußs von Essigsäure aufgelöst. Das Ganze wird dann auf ein Volumen von 100 ccm gebracht und in der oben angegebenen Weise titriert. Die Gegenwart der Zinnsäure ist nicht von Einfluß, dagegen soll die Bleilösung nicht weniger als 1 bis 2 Proz. Blei enthalten. Zur Kontrolle der Genauigkeit kann noch das Zinn, welches als Zinnsäure abgeschieden wurde, bestimmt werden. In folgender Tabelle sind die Resultate einer Anzahl von Analysen zusammengestellt:

|                | Zinn   | Blei<br>(als Ferrocyanblei<br>gefällt) | Total  |
|----------------|--------|--|--------|
| Papier d'étain | 26,59  | 72,85                                  | 99,44  |
|                | 43,98  | 55,25                                  | 99,23  |
|                | 10,39  | 88,95                                  | 99,34  |
|                | 32,66  | 67,58                                  | 100,24 |
|                | 60,29  | 40,00                                  | 100,29 |
|                | 99,35  | 00,00                                  | 99,35  |
|                | 100,48 | 00,00                                  | 100,48 |
|                | 17,50  | 81,96                                  | 99,46  |
|                | 42,49  | 56,84                                  | 99,33  |
|                | 85,63  | 14,79                                  | 100,42 |
|                | 40,79  | 59,14                                  | 99,93  |

## C. Bücherschau.

Von Behrens' Zeitschrift für Mikroskopie etc. liegt das Schlufsheft des V. Bandes vor.

Die Zeitschrift ist zum öfteren rühmend hervorgehoben und dürfte eine allgemeine Anerkennung gefunden haben.

Vorliegendes Heft enthält:

Born, die Plattenmodelliermethode. Klein, Mikroskopische Dauerpräparate und Süßwasseralgen. Zschokke, Neue Farbstoffe etc. Schieferdecker, Ausstellung etc. in Würzburg und Cöln. Czapski, Bestimmung der Deckglasdicken von fertigen Präparaten. Neuhaufs, Mikrophotographie. Griesbach, Ferrin etc.

Daran schließen sich kleinere Mitteilungen, Referate und Neue Litteratur. Ein vollständiges Autoren- und Sachregister schließet den

fünften Band ab.

Die Klein sche Arbeit über mikroskopische Dauerpräparate von Süßswasseralgen dürfte allgemeines Interesse für jeden Mikroskopiker baben. Bekanntlich hält es schwer, von kleinen Algen ziemlich reine Präparate zu bekommen und auch die Algen natürlich zu konservieren. Für beide Manipulationen fehlt es in der botanischen Litteratur an Unterweisungen und daher dürfte das hier Gebotene umsomehr anerkannt werden. Dem Anfänger bieten sich umsomehr Schwierigkeiten, als es

in der Regel an Unterweisung durch Geübte fehlt.

Verfasser benutzt mit großem Vorteil den Heliotropismus beweglicher Algen, um auf diese Weise eine Trennung von diversen Arten zu erreichen. Einzelne Individuen werden mittels einer gebogenen Glaskappillarröhre aufgefischt. Diese Arbeiten erfordern viel Übung und Geduld — vielleicht kommt man schneller zum Ziel, wenn man eine grobe Trennung der Arten durch verschiedene kleine Siebe bewirkt und dann die einzelnen Siebprodukte durch Absuchen reinigt. Daß durch richtiges Absieben viel erreicht werden kann, zeigen uns die Diatomeenpräparate, welche von verschiedenen Präparateuren in nahezu "Reinkultur" angefertigt werden.

Das Konservieren der Algen und namentlich Protozoen ist eine oft sehr schwierige Sache. Verfasser benutzt Räucherungen mit Osmiumsäure, indem die Objektträger mit einem kleinen Tropfen Wasser und den betreffenden Objekten über die geöffnete Flasche mit Osmiumsäure gehalten werden; dabei darf der Wassertropfen nicht zu groß sein und kann das Zuviel mit Hilfe der Kapillarröhre besser entfernt werden als durch Filtrierpapier. Zum Einschließen werden die verschiedensten Flüssigkeiten und Massen benutzt. Leicht ist es nicht, guter Dauerpräparate von Algen und Protozoen zu erhalten, und es ist wohl lediglich eigene Erfahrung, für die verschiedenen Organismen das richtige Ein-

bettungsmittel zu finden.

Das höchste Interesse beanspruchen heute die Fortschritte in der Mikrophotographie. Vor wenigen Jahren noch eine delittantenartige Spielerei, gehört sie heute zu dem Wesentlichen der mikroskopischen Publizistik. Wenn man noch vor kurzer Zeit behaupten durfte, daße eine klare Zeichnung das mikroskopische Bild besser wiedergibt als die Mikrophotographie, so lag das an zwei Ursachen. Erstens waren die mikroskopischen Präparate an sich nicht auf der heutigen Höhe, und zweitens war die Anfertigung der Platten und die ganze photographische Technik zu umständlich, um in der Hand eines Nichtfachmannes etwas Gutes leisten zu können. In beiden Disciplinen sind in der Neuzeit die größten Fortschritte gemacht, zu denen auch die Verbesserungen der Systeme und Linsen hinzugerechnet werden müssen. Die drei Faktoren — gute Vergrößerung, gutes Präparat, gute Platte – geben eine gute Photographie.

In allen Fragen steht die vorliegende Zeitschrift auf der Höhe der Zeit; sowohl die neuesten Linsensysteme von Zeis und anderen, als auch die neuesten Apparate zum Photographieren und die neuesten Verbesserungen an Beleuchtung und Trockenplatte sind wiederholt beschrieben. Wenn wir Apotheker auch nicht in allen Methoden und Forschungsgebieten praktisch thätig sind, so hat es doch Wert, mit deren Fortschritten eine theoretische Bekanntschaft zu machen.

Marpmann.

Heilkunde und Pflanzenkunde. Rede, gehalten bei Antritt des Rektorates in der Aula der Königl. Friedrich-Wilhelm-Universität am 15. Oktober 1888 von Geh. Medizinalrat und Prof. C. Gerhardt in Berlin. Verlag von Aug. Hirschwald. 1889.

In derselben wird zunächst auf die Jahrhunderte hindurch währende innige Beziehung zwischen Heil- und Pflanzenkunde hingewiesen und hervorgehoben, wie früher Anatomie und Botanik, theoretische Medizin und Botanik, Pathologie und Botanik durch dieselben Lehrer vertreten wurde, und dabei u. a. auch Koch und Schleiden, der Schöpfer der wissenschaftlichen Botanik, hervorgehoben. Im weiteren Verlaufe wird dann erörtert, wie mit dem Zurücktreten der beschreibenden Pflanzenkunde die Erforschung der Lebens- und Entwickelungsvorgänge von vielen Forschern bevorzugt wurde, überhaupt jeder einzelne Zweig die ganze Kraft erforderte, sich auch eine allmähliche Trennung der beiden Fächer vollzog, wenn auch der fördernde Einflufs des naturgeschichtlichen Studiums, die durch dasselbe geschärfte Beobachtungsgabe etc. nicht verkannt wurde. Während früher den größten Teil des Arzeneischatzes die pflanzlichen Rohstoffe bildeten, traten allmählich die chemischen Verbindungen in den Vordergrund. Redner bespricht dann die Ähnlichkeit vieler Krankheitserscheinungen an Menschen und Tieren mit Naturvorkommnissen, vergleicht das Wandern der Volkskrankheiten mit dem von Tieren und Pflanzen, die Wirkungen von verschiedenen Pilzen und Schmarotzern (Flachsseide) auf ihren Nährböden mit den vieler Infektionskrankheiten und kommt dann zu den großartigen Forschungen und Entdeckungen der Neuzeit, die giftbereitende, zerstörende Lebensthätigkeit der Spaltpilze betreffend. Auf der Entdeckung, der Erforschung ihrer Lebensbedingungen beruht deren Abwehr und Bekämpfung. und hier ist nach dem Redner das Arbeitsfeld, auf dem Heil- und Pflanzenkunde, Mediziner und Botaniker sich zu gemeinsamer Forschung von neuem vereinen und für das Wohl der Menschheit wirken können. Der Inhalt der Rede wird jeden Gebildeten ansprechen und interessieren.

In dem bekannten reichhaltigen photographischen Verlage von Wilh. Knapp, Halle a/S., ist das I. Heft des 3. Jahrganges der photographischen Rundschau, Organ des Klub der Amateur-Photographen in Wien, redigiert von Ch. Scholik in Wien, erschienen. In einem Vorworte werden die Aufgaben besprochen, die sich die Redaktion gestellt, und um diese in gediegener Weise lösen zu können, um die Mithilfe der Leser und Fachgenossen gebeten. Darauf folgt als erste Nummer eine Abhandlung über Portraitaufnahme im Atelier, in der in Bezug auf Stellung, Beleuchtung, Hintergrund und Staffage allgemeine Bemerkungen und Winke gegeben werden, welche zu selbständigen Studien anregen sollen. Hieran schliefst sich eine weitere, die chemische Entwicke-lung des Bildes betreffend, von Otto Fischer, Wien. Derselbe hat sich die Aufgabe gestellt, in einer Reihe von Artikeln die photographischen Prozesse vom chemischen Standpunkte zu beleuchten. Der vorliegende behandelt die Haloidverbindungen des Silbers, die Lichtempfindlichkeit und von einander abweichende Reduktionsfähigkeit. Es folgen dann weiter Protokolle aus den Klubverhandlungen, Besprechungen über beigefügte Bilder — Portraits, Gruppen, Momentaufnahmen —, namentlich auch eine über zwei Kunstbeilagen, das Portrait eines alten Mannes und einer bei Magnesiumlicht gemachten Aufnahme. Unter den Rubriken "Korrespondenz, Briefwechsel, Fragekasten" werden geschäftliche Mitteilungen gemacht, den Schlufs bilden die Photographie betreffende Offerten. Dass die Rundschau bereits zwei Jahrgänge hinter sich hat, dürfte ihre Brauchbarkeit beweisen und ihr zur Empfehlung gereichen.

Flora des Fürstentums Lüneburg, des Herzogtums Lauenburg und der freien Stadt Hamburg (ausschliefslich des Amtes Ritzebüttel). Von Ober-Appellationsrat C. Nöldeke in Celle. Lieferung 2. Celle, Verlag der Capaun-Karlowa'schen Buchhandlung, E. Spangenberg. 1889. In 7 bis 8 Lieferungen à 1 Mark. Die 2. Lieferung beginnt mit einer übersichtlichen Zusammenstellung aller die Flora des Gebietes betreffenden Schriften, denen sich eine weitere, die Bodenverhältnisse behandelnde, anschliefst. Der spezielle Teil bringt zunächst eine Übersicht der im Gebiete auftretenden Gattungen nach dem Linné'schen System, einer jeden ist die Nummer beigefügt, unter welcher dieselbe später aufgeführt und beschrieben. Hieran schliefst sich - p. 104 bis 106 - eine systematische Zusammenstellung der Familien nach dem natürlichen System, auf p. 107 die spezielle Angabe und Beschreibung der betreffenden Flora, zunächst der Phanerogamae. Auf eine Charakteristik derselben folgt eine dergleichen, der Abteilung Angiospermae, der 1. Klasse — Di-cotyledoneae —, der 1. Unterklasse — Thalamiflorae —, der 1. Familie - Ranunculaceae-Juss. -, der 1. Gruppe - Clematideae DC. - und dann der Gattungen mit ihren Spezies, welche bisher in dem bezeichneten Gebiete beobachtet wurden, unter näherer Bezeichnung der Standorte. Die Lieferung schließt mit der Familie der Cruciferae ab. Die Charakterisierung ist scharf und bestimmt und sind derselben die bekannten deutschen botanischen Handbücher zu Grunde gelegt. Das behandelte Gebiet ist bezüglich der Vegetationsverhältnisse ein sehr wechselndes, die Flora dieserhalb auch eine reichhaltige und mannigfaltige. Das sorgfältig bearbeitete Werk wird sicher als Lokalflora bei den Pflanzen-freunden daselbst die verdiente freundliche Aufnahme finden, darf aber auch für die deutsche Flora überhaupt Beachtung beanspruchen.

Bertram.

Pharmaceutische Synonyma nebst ihren deutschen Bezeichnungen und ihren volkstümlichen Benennungen. Ein Handbuch für Apotheker und Ärzte. Zusammengestellt von C. F. Schulze, Apotheker. Verlag

von Jul. Springer. Berlin 1889.

Das Buch beginnt mit einem Inhaltsverzeichnis, in dem, in natürlichen Gruppen zusammengestellt, bei jedem einzelnen Stoffe die Seitenzahl angegeben, auf der derselbe besprochen wird. Es enthält zwei Abteilungen. In der ersten werden unter fortlaufender Nummer die Metalloide, Metalle, die organischen Verbindungen, Pflanzenalkaloide, ätherischen und fetten Öle, die galenischen und pharmaceutischen Präparate aufgeführt, die zweite Abteilung umfasst die Drogen aus dem Pflanzen- und Tierreiche, in der dritten folgen die verschiedenen Verbandstoffe und in der vierten (p. 110 bis 113) werden die in früheren Zeiten vielfach angewandten Zeichen und Abkürzungen für eine Reihe von Medikamenten. Bezeichnung von Arbeiten, Apparaten, Mass und Gewichten in großer Vollständigkeit aufgeführt. P. 114 bis 208 - Schluß - umfassen das alphabetische Register, in dem bei jedem Namen auf die Nummer hingewiesen wird, unter welcher derselbe besprochen, eine Einrichtung, welche die Orientierung außerordentlich erleichtert. Verfasser ist bemüht gewesen, das betreffende Material möglichst erschöpfend hervorzusuchen und zusammenzustellen, und soweit eine einmalige Durchsicht eine Beurteilung zuläßt, ist ihm dieses auch gelungen, besonders in betreff der für pflanzliche Drogen verschiedenen volkstümlichen Namen. Jedenfalls wird es sich in vielen Fällen für Arzt und Apotheker als ein brauchbares und wertvolles Hilfsmittel bewähren.

Jena. Bertram.

#### Aerztliche

## Maximal-Thermometer

mit ganz stehenbleibender Säule, garantirt genau aus Jenaer Normalglas, mit Milchglasscala 1/10 Grade, 13 cm lang, in Hartgummi- oder Nickelhülsen, a Dutzend 10 Mark. Jedem Auftrag wird ein Preisverzeichniss aller Sorten Thermometer und Glasinstrumente zur Krankenpflege beigefügt.

#### Adelhold Heinse,

Thermometerfabrik,

,\_\_\_\_\_\_\_\_\_,

Blumenau b. Mellenbach (Thür.).

Günstige Offerte

gediegener Fachwerke zu sehr ermässigten Preisen. (Ausführliche Kataloge gratis u. franko.)

Schlechtendal-Hallies. Flora von Deutschland. 30 Origbde. M. col. Tfln. 1880-87. (Statt 266 Jb.) 180 Jb. Husemann-Hilger. Pflanzenstoffe.

2 Bde. 2. Aufl. Hlbfrzbd. (Statt 30 16)

Archiv f. Pharmacie. 1887: 1888. à 7,50 de (Statt à 18 16) -Dasselbe. 1878-81. (St.72 of 6) 24 of 6. Gorup-Besanez. Lehrb. d. Chemie.

3 Bde. 1874-76. Hlbfrzbd. (Statt 44 16)

Graham-Otto-Kolbe. Lehrb. d. org. Chemie. 2. Aufl. 3 Bde. 1878-84. Hlbfrzbd. (Statt 63 Je) Richter. Lehrb. d. anorgan. Chemie.

6. Aufl. 1889. Orighd. (Statt 9 16) 5.50 16

Bischoff. Handb. d. botan. Terminologie. 3 Bde. M. 77 Tfln. Lnwbd. Im Buchh. vergriffen.

Nees v. Esenbeck. Plantae officinal. M. 432 col. Tfln. In 2 Fol.-Hlnwb. Der Text etw. stockfl.; sonst schönes Expl. d. selt. Werkes.

Medicin. - pharmaceut. Luerssen. Botanik, 2 Bde, 1879-82, Hlbfrzb. (Statt 42 16)

Winter, Antiquariat u. Buchhandl.,

Dresden-A.

# Rothe Apotheke

J. Marggraff,

BERLIN C., Rosenthalerstr. 46/47.

## Lakriz-Präparate

Succ. liquir. dep. in bacc. Tabl. pect. arg. obd. Succ. liquir. dep. inspiss.

Cachon

Tabl. pect. nigr.

Succ. liquir. dep. pulv.

Sämmtliche Präparate aus Succus liquir. Baracco bereitet ron angenehmem Ge-Bei grösseren Beschmack. stellungen stehe mit Extra-Offerten zu Diensten.

## Wo herrscht Keuchhusten?



Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert Dr. Schmidt-Achert,

Apotheker in Edenkoben.

## Cataplasma artificiale

empf. A. & L. Volkhausen, Apoth., Elsfleth a. d. W.

1 St. 0,12 de, 100 St. 11 de, 500 St. 50 M. Prob. grat. u. fr. zu Diensten.

## Dialytisches Injections-Ergotin,

schmerzlos.

Bad Neuenahr: E. Bombelon. Würzburg: L. Oberhäuser.

Augsburg: A. Hornstein. München: M. Hiendlmaier.

Wien: C. Haubner.

Strassburg, Els.: Henn & Kittler.

Berlin: C. Kaufmann. Basel: A. Huber.

Dresden: Gebr. Stresemann. Freiburg, Baden: E. Kopp.

Warmbrunn, Quilitz & Co.



40. Rosenthalerstrasse 40.

BERLIN, C.

- Neu! ---



Gährungs-Saccharometer nach Einhorn zur Bestimmung

Gährungs-Saccharometer nach Einhorn, zur Bestimmung des Zuckers im Harn.

Geaichte Gewichts-Alkoholometer nach der neuen Verordnung.

Normal-Saccharometer zur Bestimmung des Quotienten in Syrup u. Melasse.

Normal-Thermometer in Sätzen, von 0—100½, 100—200½, 200—300½; iedes Instrument mit Eispunkt versehen und von der Physikaltechn. Reichsanstalt geprüft und gestempelt.

# Prof. Sommerbrodt's Kreosotcapseln

Engros.

gegen Lungentuberkulose empfohlen,

Export.

Capsulae gelatinosae elasticae et durae

Perles gelatineuses

Berliner Capsules-Fabrik,

Berlin C., Spandauerstr. 76.

Älteste deutsche Capsules-Fabrik, gegründet 1835.

Ausstellungen 1888: Melbourne — Barcelona — Brüssel.

Einwickelpapiere,

eleg. Farben, 5 Ko. frei 66 5. Oberwesel a. Rh. Fr. Reusch.

Rhein- und Moselweine, eigenes Wachstum. Extr. Filicis Ph. G. II.

Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders,

Blankenburg a/Harz. [11]

# Filtrirpapier

vorzügl. Qualität offerirt billigst und stehen Muster zu Diensten.

Georg Wenderoth, Cassel.

1889. April. 1

# ARCHIV DER PHARMACIE.

## Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XVI. Jahrgang, Bd. 227, Hft. 7. (3. Reihe, Bd. 27, Hft. 7.)

#### Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin. Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

# Inhalt: A. Originalmitteilungen.

Seite

| Alfons Langer, Über Bestandteil<br>podium clavatum) (Schlufs)<br>Ludwig Reuter, Beiträge zur Ke   | e der Lycopodiumsporen (Lyco-<br>289<br>nntnis der Senegawurzel 309   |
|---|---|
| B. Mona   | tsbericht.  |
| Seite   | . Seite   |
| H. Brunner, Äther, Wasserstoffsuperoxyd enthaltend. 318 A. Meyer, Der Sitz der scharfschmeckenden Substanz im spanischen Pfeffer. 318 Stukowenkow, Hydrargyr. | W. Bishop und L. Ingé, Schweineschmalz 323 J. N. Zeitler, Pfeffer 323 A. Hilger, Essig 323 L. Weigert, Wein 324 |
| benzoicum oxydatum 318<br>J. Kranzfeld, Kalium rhoda-   | G. Kuntze und A. Hilger,  |
| natum   | Safran  |
| E. Stern, Neue Lanolinsalben 319  | G. Lunge, Wassergas 325   |
| H. Hager, Zur Prüfung des<br>Oleïns 319   | Lunge u. Zeckendorf, Luft 325<br>Janowski, Schmelk und<br>Hugo Bernheim, Bakterio-                              |
| E.Ritsert, Zur Unterscheid.<br>des Phenacetins vom Anti-<br>febrin 320  | logisches   |
| A. Kremel, Podophyllin 320<br>Boni und A. Kremel, Radix   | roth, Wasser 327<br>W. Fresenius und E. Borg-   |
| Rhei  | mann, Wein 327, 328 A. H. Allen, Bier 328 J. N. Zeitler und Klinger,  |
| L. Böhm, Therapeutische Ver-<br>wendbarkeit verschiedener   | Milch   |
| Salbenkörper 321<br>A. Boas, Nachweis freier Salz-  | E. Fricke, Kaffeesurrogat 329   |
| säure im Magen 322<br>C. Windisch, Alkohol 322  | G. Lunge und Zeckendorf,<br>Luft  |
| Ed. v. Raumer und Rudolf  | A. Bayard u. J. Waldbauer,  |
| Sendiner, Butter 322  | Schweinefett  |

| A. I vert, Quecksibereinond als therapeut. u. prophylakt. Mittel gegen asiat. Cholera. A. Soret u. Lenz, Über Einschliefsung von Gasen bei der Elektrolyse v. Kupfersulf. 330, Mr. W. H. Beeby, Abarten von Valeriana officinalis   | 331   | G. M. Beringer, Verfälschung des Insektenpulvers mit dem ungarischen Gänseblümchen W. F. Rawlins und Maisch, Magnolia glauca L H. Trimble, "Some Indian Food plants"   | 832<br>332 |
|---|-------|--|------------|
|   | Seite |  | Seite      |
| Universalpharmakopöe von Dr. Bruno Hirsch System der Elemente, Zusammengestellt von Lothar Meyer und Karl Seubert Tabelle zur gasvolumetrischen Bestimmung der Kohlensäure von Dr. A. Baumann Tabelle zur Berechnung der Salpetersäure aus dem gefundenen Volumen des Stickoxydes von Dr. A. Baumann.  Tabelle zur gasvolumetrischen Bestimmung des Stickstoffes von Dr. A. Baumann | 333   | Anthropologie, mit Berücksichtigung der Urgeschichte des Menschen. allgemein fäßlich dargestellt von Dr. Moritz Alsberg  Die elektrischen Erscheinungen der Atmosphäre von Gaston Planté  Jahrbuch d. Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1889. Von Dr. Joseph Maria Eder, k. k. Professor u. Leiter der k. k. Lehranstalt für Photographie in Wien  Das heimische Naturleben im Kreislaufe des Jahres. Von Dr. Karl Rufs | 336        |

Seite

Seite-

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2-3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. - Ladenpreis für den Jahrgang 18 d.

# Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder Aern berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des "Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

## Bach & Riedel,

BERLIN S., Alexandrinenstr. 57.

Emaille schmelzerei u. Schriftmalerei. FABRIK und LAGER

pharmaceut., chemischer, physikalischer Apparate, Geräthschaften u. Gefässe.

Vollständige Einrichtungen für Apotheken u. Laboratorien. Ergänzung einzelner Standgefässe nach Muster.

Medicinglas in sauberer Arbeit. Reelle Bedienung. - Solide Preise.

# ARCHIV DER PHARMACIE.

27. Band, 7. Heft.

## A. Originalmitteilungen.

Mitteilungen aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.

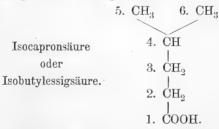
# Über Bestandteile der Lycopodiumsporen (Lycopodium clavatum).

Von Alfons Langer. (Schlufs).

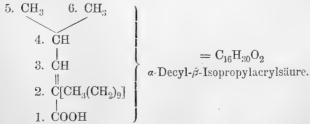
#### Konstitution der flüssigen Lycopodiumölsäure

 $C_{16}H_{30}O_2$ .

Den Grundstein zum molekularen Aufbau bildet die als flüchtiges Oxydationsprodukt gewonnene Isocapronsäure.



Zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 tritt doppelte Bindung ein unter Austritt zweier Wasserstoffatome bei 2 und 3; zugleich wird das an 2 gebundene Wasserstoffatom durch das Alkyl-Decyl  $C_{10}H_{21}=[CH_3(CH_2)_9]$  ersetzt:



Da bei der Oxydation Isocapronsäure erhalten wurde und beim Schmelzen mit Ätzkali Buttersäure, so war die einfachste Kombination, zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 im Schema des Moleküles Isocapronsäure doppelte Bindung anzunehmen (der Komplex der Atomgruppen 3, 4, 5, 6 addiert 2 Atome Sauerstoff und verwandelt sich in Buttersäure) - wie, da noch 10 Atome Kohlenstoff und 21 Atome Wasserstoff zur Molekularformel C16H20O2 fehlten, das Radikal C10H21 zu substituieren. Die Anwesenheit des Radikals Decyl gewann Wahrscheinlichkeit durch das Auftreten der Monoxycaprinsäure als Oxydationsprodukt. Die Warscheinlichkeit wurde zur Gewissheit durch den Zerfall der Ölsäure beim Schmelzen mit Ätzkali in Buttersäure und Laurinsäure. Und zwar, da die Buttersäure bei tieferer Einwirkung von schmelzendem Ätzkali in Essigsäure zerfiel, war die Buttersäure Isobuttersäure (Dimethylessigsäure). Die Richtigkeit dieses Schlusses findet Bestätigung durch die Konstitution der als Oxydationsprodukt erhaltenen Isocapronsäure, welche nach der Temperatur ihres Siedepunktes identisch mit Isobutylessigsäure ist. Folglich kann die Substitution des Radikals Decyl nicht bei den Kohlenstoffatomen 3, 4, 5, 6 geschehen, weil diese Atomgruppen zur Bildung der Dimethylessigsäure in Anspruch genommen werden. Das Auftreten von Laurinsäure als Schmelzprodukt bestimmt noch vollends die a-Stellung von C10H21.

Die Anwesenheit der Atomgruppe Decyl wird durch das Auftreten der Monoxycaprinsäure als Oxydationsprodukt bestätigt.

Den Verlauf der Oxydation der flüssigen Lycopodiumölsäure zeigen an:

- 1. die Monoxycaprinsäure,
- 2. die gleichsam als Zwischenprodukt erhaltene Dioxypalmitinsäure, deren Zerfall, wie das Experiment erwies, bei nochmaliger Oxydation in Isocapronsäure und eine feste, nicht flüchtige Säure mit hohem Schmelzpunkt geschah.
  - I. Vorgang beim Schmelzen mit Ätzkali.

$$\begin{pmatrix} \text{CH}(\text{CH}_3, \text{CH}, \text{CH}_3) \\ || \\ \text{C}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9] \\ || \\ \text{COOH} \end{pmatrix} + 2 \text{KOH} = \begin{cases} \text{CH}_2[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9] \\ || \\ \text{COOK} \end{cases} + \begin{cases} \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ || \\ \text{COOK} \end{cases} + 2 \text{H}$$

II. Vorgang bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in ätzalkalischer Lösung.

Zwei Hauptphasen.

a) 
$$\begin{cases} \text{CH(CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3) \\ \text{C[CH}_3(\text{CH}_2)_9] \\ \text{COOK} \end{cases} + 0 + 2 \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{KOH}$$

a-Kaliumdecyl-3-Isopropylacrylat.

$$+ \begin{cases} \mathrm{CH}_2(\mathrm{CH}_3\,.\,\mathrm{CH}\,.\,\mathrm{CH}_3) \\ -\mathrm{CH}[\mathrm{CH}_2(\mathrm{OH})\,.\,\mathrm{CH}(\mathrm{OH})(\mathrm{CH}_2)_8] \\ -\mathrm{COOK} \end{cases}$$

Kaliumdioxyisopalmitat.

Der Eintritt des Sauerstoffes in die Decylgruppe wird begründet durch die Entstehung der Oxycaprinsäure als Oxydationsprodukt beim weiteren Fortschreiten der Oxydation und die isomere Natur der hier entstehenden Dioxypalmitinsäure durch das Auftreten der Isocapronsäure beim weiteren Zerfall.

b) 
$$\begin{cases} \text{CH}_2(\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3) \\ \text{CH}[\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH} \cdot)(\text{CH}_2)_8] + 2\text{O} + \text{KOH} = 2\text{H}_2\text{O} \\ \text{COOK} \end{cases}$$

α-Kaliumdioxydecyl-β-Isopropylpropionat.

$$+ \begin{cases} {\rm ^{CH}_{2}(CH_{2}CH} {< ^{CH_{3}}_{CH_{3}}}) \\ {\rm ^{COOK}_{Kaliumisobutylacetat.}} \end{cases} + \begin{cases} {\rm ^{CH_{3}}_{(CH_{2})_{7}}} \\ {\rm ^{CH}(OH)} \\ {\rm ^{COOK}_{COOK}} \end{cases}$$

a-Kaliumoxycaprinat.

Hierbei geht die primäre Alkoholgruppe der Decylseitenkette in die Carboxylgruppe der Oxycaprinsäure über.

Die Wahrscheinlichkeit spricht dafür, dass Phase a sich nicht bei gleichzeitiger Einwirkung von Sauerstoff und Ätzkali vollzieht, sondern in zwei Unterphasen verläuft:

a) 
$$C_{16}H_{30}O_2 + O = C_{16}H_{29}(OH)O_2$$
  
Oxydecylisopropylacrylsäure.

$$\text{$\beta$) $C_{16}$H}_{30}O_3 + 2 \text{KOH} + \text{H}_2O = 2 \text{KOH} + \text{C}_{16}\text{H}_{30}(\text{OH})_2O_2 \\ \text{Dioxyisopalmitinsäure.}$$

Die Zerlegung des Oxydationsvorganges in ätzkalischer Lösung entspricht der Thatsache, daß die der flüssigen Oxylycopodiumölsäure isomere Oxyhypogaeasäure bei vierundzwanzigstündigem Kochen mit Ätzkali Dioxypalmitinsäure (Schmelzpunkt 1150) liefert.

Somit ist die Konstitution der flüssigen Lycopodiumölsäure ( $\mathrm{C_{16}H_{30}O_{2}}$ ) festgestellt als

at als 
$$\begin{cases} \mathrm{CH}(\mathrm{CH}_3 \cdot \mathrm{CH} \cdot \mathrm{CH}_3) \\ \parallel \\ \mathrm{C}(\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{21}) \end{cases} \qquad \text{a-Decyl-}\beta\text{-Isopropylacrylsäure.} \\ \parallel \\ \mathrm{COOH} \end{cases}$$

#### II. Die feste Säure des Öles.

Beim Verseifen des Lycopodiumöles mit Bleioxyd entstand ein Pflaster, welches sich zum größten Teil in Äther löste. Es hinterblieb ein grauweißer, mit noch unzersetztem Bleioxyd durchmischter, knetbarer Rückstand. Beim Zersetzen dieser Masse mit konzentrierter Salzsäure und Ausschütteln mit Äther wurden blumenkohlartige Krystalle in geringer Menge gewonnen, die mit flüssiger Ölsäure verunreinigt waren. Bei zweimaliger Gewinnung lag ihr Schmelzpunkt bei 28 bis 30° und 30 bis 34°. (cfr. S. 248.)

Trotz langwierigen Ausschüttelns des in Äther löslichen Bleisalzes aus dem darin unlöslichen Anteil gelang es nie, eine vollständige Trennung (bei den in Arbeit genommenen kleinen Quantitäten) der beiden Bleisalze herbeizuführen; in Äther lösliches Bleisalz wurde vom unlöslichen zurückgehalten, Mengen unlöslichen Bleisalzes gingen mit in die ätherische Lösung, aus welcher sie sich beim Stehen oder Verdunsten ausschieden.

Die geringen Mengen gewonnener fester Säure und ihre Vermischung mit der flüssigen Ölsäure ließen unantastbare Resultate nicht erwarten.

Bei wiederholtem Behandeln der festen Säure mit Alkohol stieg der Schmelzpunkt, jedoch ohne Stabilität zu erreichen.

Gewinnung I.

Analyse der freien festen Säure.

0,119 g = 0,3237 g CO<sub>2</sub> = 74,19 Proz. C
= 0,1186 g H<sub>2</sub>O = 11,07 , H.

#### Gewinnung II.

(Fraktionierte Fällung mit Silbernitrat.)

Fällung a. Analyse des Silbersalzes. 0,207 g = 0,073 g Ag = 35,26 Proz. Ag = 0,3285 g CO<sub>2</sub> = 43,28 , C = 0,126 g H<sub>2</sub>O = 6,77 , H.

Fällung b. Analyse des Silbersalzes. 0,2089 g = 0,0634 g Ag = 30,34 Proz. Ag = 0,388 g CO<sub>2</sub> = 50,66 , C = 0,1455 g H<sub>2</sub>O = 7,74 , H.

Fällung c. Analyse des Silbersalzes. 0.05 g = 0.015 g Ag = 30.00 Proz. Ag.

#### Gewinnung III.

In der Erwartung, eine größere Menge der festen Säure zu erhalten, wurde ein in nachstehender Weise gewonnenes Gemisch fester Säuren verwendet.

Beim Kochen der Sporen mit Kalilauge vom spez. Gewicht 1,32 (cfr. Abschnitt "Gas, welches sich beim Kochen der Sporen mit Kalilauge entwickelt") wurden nach Zersetzung der gebildeten Kaliseife mittels verdünnter Schwefelsäure aus 250,0 g Sporen 100,0 g eines unreinen Gemisches flüssiger und fester Fettsäuren erhalten. Die Trennung der Bleisalze durch Äther wurde auch hier vorgenommen.

Aus jenen  $100~{\rm g}$  des Gemisches resultierten nur  $70,0~{\rm g}$  flüssiger Ölsäure, während das Gewicht der festen Säuren  $24,0~{\rm g}$  betrug.

Bei der Trennung der flüssigen und festen Säuren mittels ihrer Bleisalze direkt aus dem Öl stellte sich das Verhältnis der flüssigen zur festen Säure wie 70:8 bis 15. Hier wie 70:24. Selbst wenn die bereits erwähnte Unvollständigkeit der Trennung der beiden Bleisalze durch Äther in Betracht gezogen wird, erscheint die Differenz zwischen 15 und 24 zu groß, als daß sie nicht in anderer Weise Erklärung finden sollte.

Die hier durch Abscheidung aus dem in Äther unlöslichen Bleisalz erhaltene feste Säure zeigte sich bei der fraktionierten Fällung mit Magnesiumacetat als ein Gemisch mehrerer Fettsäuren, von denen eine in Äther schwer löslich war. Der Schlus dürfte daher berechtigt sein, das die flüssige Ölsäure beim Kochen der Sporen mit starker Kalilauge eine gewisse Veränderung erleidet.

Die auf diese Weise gewonnene Masse fester Säuren wurde, nach ihrer Reinigung und Entfärbung, in alkoholischer Lösung nach Zusatz von Ammoniak mit konzentrierter, wässeriger Magnesiumacetatlösung fraktioniert in der Siedhitze gefällt. Aus den Magnesiumsalzen wurden die Säuren mittels Phosphorsäure abgeschieden, abfiltriert und mit heißem sauren Wasser ausgewaschen, zuletzt mit reinem Wasser, dann mit Äther aufgenommen.

Freie Säure von Magnesiumfällung a:

löslich in Äther, unkrystallisierbar, Schmelzpunkt 50%.

Freie Säure von Magnesumfällung b:

löslich in Äther, Beginn des Schmelzens bei 40°. Beim allmählichen Eindunsten der ätherischen Lösung schied sich aus einer ölartigen Säure eine Krystallmasse ab, deren Schmelzpunkt bei 59° lag.

Freie Säure von Magnesiumfällung c:

ein in Äther löslicher Teil (=a) und eine darin schwer lösliche Säure  $(=\beta)$ .

α erstarrte, in heißem Wasser geschmolzen, zu krystallinischen Öltropfen. Schmelzpunkt 52 bis 60°.

 $\beta$ löste sich nicht in heißem Wasser; stellte ein weißes amorphes Pulver vor. Schmelzpunkt 93°.

Nach den drei fraktionierten Fällungen mit Magnesiumacetat wurde der Rest des Ammonsalzes mit Phosphorsäure zersetzt. Die hier in geringer Menge erhaltene Säure (= d) zeigte unter dem Mikroskop keine ausgebildeten Krystalle, sondern nur körniges Gefüge.

Säure d:

Beginn des Schmelzens bei 380. Völlige Klarheit erst bei 65 bis 680. Nach dem Erstarren, wobei sich im unteren Teil des Schmelzröhrchens ein deutlich krystallinisches Gefüge bildete, lag der Schmelzpunkt zwischen 68 bis 710.

Wie aus den Schmelzpunkten der Säuren hervorgeht, ist keine der erhaltenen Säuren rein. Am geeignetsten zu weiterer Untersuchung erschienen die Säuren von Fällung c.

Säuren von Magnesiumfällung c.

Die Trennung a von  $\beta$ , welche letztere Säure wegen der weißen amorphen Gestalt, des hohen Schmelzpunktes und der Schwerlöslichkeit in Äther in die Reihe der Oxysäuren gehört, geschah durch Maceration

innerhalb längerer Zeitdauer mit Äther. Nach der dritten Äthermaceration war der Schmelzpunkt des schwer löslichen Teiles  $\beta$  von 93 auf 960 und des vom Äther gelösten Teiles von 60 auf 860 gestiegen. Diese Thatsachen zeigen, daß der Schmelzpunkt von  $\alpha$  jedenfalls unter 600 liegt.

Säure  $\alpha$  (Schmelzpunkt 52 bis 60°) wurde geschmolzen und unter Rotation des Schälchens langsam erkalten gelassen. Hierbei krystallisierten aus dem noch flüssigen Teil warzenförmige Drusen, welche unter dem Mikroskop die Gestalt aus Schüppehen bestehender Rosetten zeigten. Aus diesen Wärzehen (=  $\alpha$ 1) wurde das Silbersalz dargestellt.

Analyse des Silbersalzes der Säure  $\alpha$  1.  $0.033~{\rm g} = 0.008~{\rm g}~{\rm Ag} = 24.24~{\rm Proz.}$  Ag  $= 0.0705~{\rm g}~{\rm CO}_2 = 58.28~{\rm Proz.}$  C  $= 0.029~{\rm g}~{\rm H}_2{\rm O} = 9.76~{\rm Proz.}$  H. Berechnet aus  ${\rm C}_{22}{\rm H}_{43}{\rm AgO}_2$ , Behensäure:  $24.16~{\rm Proz.}$  Ag  $59.06~{\rm Proz.}$  C  $9.62~{\rm Proz.}$  H  $7.16~{\rm Proz.}$  O.

Der später erstarrende Anteil von Säure  $\alpha$  (=  $\alpha$ 2) schmolz nach Entfernung von  $\alpha$ 1 bei 50 bis 560.

Analyse der freien Säure  $\alpha$  2 (Schmelzpunkt 50 bis 56%).

$$\begin{array}{ccc} 0{,}0745~{\rm g} = 0{,}2~{\rm g}~{\rm CO}_2 &= 73{,}22~{\rm Proz.}~{\rm C} \\ &= 0{,}0833~{\rm g}~{\rm H}_2{\rm O} = 12{,}42~{\rm Proz.}~{\rm H}. \end{array}$$

Berechnet aus C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (Schmelzpunkt 53,80), Myristinsäure:

73,68 Proz. C 12,28 Proz. H 14,04 Proz. O.

Analyse des Silbersalzes der Oxysäure & (Schmelzpunkt 960)

0,098 g = 0,031 g Ag = 31,63 Proz. Ag = 0,167 g 
$$CO_2 = 46,48$$
 Proz. C = 0,072 g  $H_2O = 8,16$  Proz. H. Berechnet aus  $C_{14}H_{27}AgO_3$ :

30,77 Proz. Ag 47,86 Proz. C

7,70 Proz. H

13,67 Proz. O.

Zusammenstellung der Resultate von den drei Gewinnungen der festen Säure des Öles.

| Produkt<br>von Gewinnung I.<br>Proz.<br>C 74,19  | Produkt<br>von Gewinnung III.<br>Magnesiumfällung c. a 2<br>Proz.<br>73,22 | Berechnet aus $C_{14}H_{28}O_2$ Myristinsäure. Proz. 73,68 C                                     |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|--|
| Н 11,07  | 12,42  | 12,28 H  |  |  |  |  |
| 0 —  | _  | 14,04 O.   |  |  |  |  |
| Produkte von<br>Silbersalz<br>von Fällung a.<br>Proz.<br>Ag 35,26<br>C 43,28<br>H 6,77 | Gewinnung II. Silbersalz von Fällung b. Proz. 30,34 50,66 7,74             | Berechnet<br>aus $C_{14}H_{27}AgO_2$<br>Myristinsäure.<br>Proz.<br>32,25 Ag<br>50,14 C<br>8,06 H |  |  |  |  |
| Produkt von Gewi<br>Magnesiumfäll<br>Silbersalz der S                                  | ung c. Berecht   | 9,55 O.<br>Let aus $ m C_{14}H_{27}AgO_3$<br>myristinsäure.                                      |  |  |  |  |
| Proz.  |  | Proz.  |  |  |  |  |
| Ag 31,68   | 3  | 30,77 Ag   |  |  |  |  |
| C 46,48  | 3  | 47,86 C  |  |  |  |  |
| Н 8,16   | 3  | 7,70 H   |  |  |  |  |
| 0 -  | 1  | 13,67 O.   |  |  |  |  |

Die Silberfällung bei Gewinnung II lehrt, daß zum wenigsten zwei Säuren von verschiedenem Kohlenstoffgehalt in dem Gemisch fester Säuren des Öles enthalten sein müssen. Die Säuren, welche bei Gewinnung III analysiert, und zwar diejenigen, welche durch die Elementaranalyse mit Behensäure und Myristinsäure identifiziert wurden, können nicht als Zersetzungsprodukte der Einwirkung von Kalilauge oder Sauerstoff der Atmosphäre auf die Säuren des Öles betrachtet werden wegen ihres hohen Kohlenstoffgehaltes und ihrer Zugehörigkeit zur Fettsäurereihe, sondern als normale Bestandteile des Öles, während die Oxysäure  $\beta$ , die mit einer Oxymyristinsäure identifiziert wurde, für einen anomalen Bestandteil gehalten werden muß. Ein Vergleich der Analysen der verschiedenen Gewinnungen zeigt, daß die Resultate untereinander in gewisser Beziehung stehen.

Die Anwesenheit der Behensäure im Lycopodiumöl kann nicht als bewiesen gelten, da die analysierte Menge des Silbersalzes zu gering war, um einen sicheren Schluss zu ziehen, ferner weil die Bestimmung des Schmelzpunktes fehlt, Warzen die Krystallform statt Nadeln waren, und weil die Säure trotz ihres hohen Kohlenstoffgehaltes bei der Fällung mit Magnesiumacetat erst in c erhalten wurde.

Dagegen muß die Anwesenheit der Myristinsäure in den festen Säuren des Lycopodiumöles als konstatiert gelten, wie aus der Analyse der freien Säure  $\alpha 2$  und des Silbersalzes der Oxysäure  $\beta$  (= Oxymyristinsäure) hervorgeht.

Wie die Analysen der Silbersalze ergaben, verhält sich Silbernitrat zu den Fettsäuren in alkoholischer Lösung entgegengesetzt wie Magnesiumacetat: Es wird stets die Säure mit niederem Kohlenstoffgehalt zuerst als Silbersalz abgeschieden.

Die analysierten Silbersalze wurden sämtlich auf die gleiche Weise, wie bei der flüssigen Lycopodiumölsäure angegeben, mittels der Natronsalze dargestellt.

Die Entfärbung der Säuren geschah immer in ätherischer Lösung durch frisch geglühte Tierkohle, welche noch warm zur Lösung gegeben wurde.

#### Zusammensetzung des Lycopodiumöles.

Ein präciser Ausdruck für die prozentische Zusammensetzung des Öles kann nicht gegeben werden.

30,0 g Öl gaben:

1. 26,0 g = 86,67 Proz. flüssige Ölsäure.

30,0 g Öl (von anderen Sporen):

2. 24,0 g = 80,00 Proz. flüssige Ölsäure.

30,0 g Öl gaben:

1. 1,5518 g = 5,18 Proz. Glycerin.

30,0 g Öl (von 2.):

2. 0.8425 g = 2.81 Proz. Glycerin.

Danach verbleiben für die feste Säure wechselnde Mengen von 8,15 Proz. und 17,19 Proz. Die leichte Zersetzbarkeit des Öles beim Aufbewahren gibt die Erklärung für die ungleichmäßige Zusammensetzung.

Beweise hierfür sind die Abscheidung einer körnigen Masse von Salbenkonsistenz aus dem Öl, die auch in verschlossenen Gefäßen stattfindet; ferner der Nachweis der Oxylycopodiumölsäure in älteren Sporen; ferner die Anwesenheit einer Oxymyristinsäure als Bestandteil der festen Säure des Öles, endlich der verschiedene Glyceringehalt der Lycopodiumöle.

Die letztere Eigenschaft findet ihre Erklärung in der Unlöslichkeit des Glycerins in den angewendeten Extraktionsmitteln des Öles. Beim freiwilligen Oxydationsprozefs des Öles durch den atmosphärischen Sauerstoff wird das Glycerin eliminiert, die frei gewordenen Säuren lösen sich in den Extraktionsmitteln Äther, Chloroform, nicht aber das freie Glycerin. Vielleicht - und diese Möglickeit liegt bei dem gefundenen Glyceringehalt von 5,18 Proz. und der Eigenschaft der Sporen, Weingeist zu Aldehyd zu oxydieren (cfr. Abschnitt "Alkoholischer Auszug"), nahe - vielleicht reagiert frisches Lycopodiumöl neutral und alle Säuren des Öles finden sich in ihm als Glyceride. Bei dem Öl saurer Reaktion ist die Glycerinmenge von 5,18 Proz. zu klein, um alle Säuren - und die Glycerinmenge von 2,81 Proz. zu groß, um nur die feste Säure zu binden. Wären C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> und C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> als Glyceride im Öl, so wären ungefähr 11 Proz. Glycerin zu ihrer Bindung erforderlich. während 2,5 Proz. Glycerin die größstmöglichste Menge vorstellt, welche 17,2 Proz. Myristinsäure entspricht.

Es ist leicht einzusehen, daß nach diesen Verhältnissen auch der Ölgehalt der Sporen Schwankungen unterworfen ist; er wird (wegen des abgeschiedenen und in Äther, Chloroform unlöslichen Glycerins) bei älteren Sporen geringer, bei jüngeren größer sein, wenn auch die Differenz nur kleine Mengen beträgt.

Das untersuchte Lycopodiumöl enthielt als normale Bestandteile

- 1. a-Decyl-3-Isopropylacrylsäure 80 bis 86,67 Proz.
- 2. Glycerin in wechselnden Mengen,
- 3. Myristinsäure.

### Gas, welches sich beim Kochen der Sporen mit Kalilauge entwickelt.

250,0 g Lycopodium und 1000,0 g Kalilauge (1,32) wurden in einem sehr geräumigen Kolben im Luftbade der Destillation unterworfen.

Es entwickelte sich schon bei Beginn der Erwärmung ein Gas von ammoniakähnlichem Geruche, welches Kurkumapapier bräunte, rotes Lackmuspapier bläute.

Das entweichende Gas und das wässerige Destillat wurden gemeinsam in Salzsäure aufgefangen.

Das salzsaure Destillat besafs einen eigentümlich urinösen Geruch, es färbte sich am Licht violett unter Abscheidung von Flocken. Beim Eindampfen hinterblieben schön ausgebildete, federartig angeordnete Krystalle, isomorph mit Ammonchlorid.

Das salzsaure Destillat gab mit Platinchlorid auf Zusatz von Äther-Weingeist oder beim Eindampfen einen gelben krystallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroskop ausgebildete Oktaeder zeigte; mit Goldchlorid keine, trotz Zusatzes von Äther-Weingeist, sich krystallinisch abscheidende Doppelverbindung. Der Eindampfrückstand hiervon mit Alkohol aufgenommen, gab eine goldgelbe Lösung, aus welcher sich beim Kochen mit Kalilauge wieder das ammoniakähnliche Gas entwickelte.

Die Destillation des flüchtigen ammoniakartigen Körpers wurde mit denselben Gewichtsmengen zum zweiten Male vorgenommen, jedoch das Gas vom Destillat gesondert in destilliertem Wasser aufgefangen.

Das mit dem Gas imprägnierte Wasser besaß den charakteristischen Geruch nach substituiertem Ammoniak.

Das Destillat selbst stellte eine dickliche Flüssigkeit von jenem, nur intensiverem, Geruche dar.

Beide Flüssigkeiten reagierten stark alkalisch; sie wurden zu den nachstehenden Reaktionen benutzt.

Die Alkaloidreagentien, mit Ausnahme von Kaliumwismutjodid und Jodlösung, welche geringe Trübungen verursachten, riefen in schwefelsaurer Lösung keine Niederschläge hervor. Mit Nefsler's Reagens entstand ein starker roter Niederschlag. Aus Alaunlösung wurde Aluminiumhydroxyd gefällt; aus Eisenchloridlösung Eisenhydroxyd; aus Kupfersulfatlösung Kupferhydroxyd, das bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels sich mit blauer Farbe löste. Mit Platinchlorid enstand ein Niederschlag, desgleichen mit Goldchlorid. Nach der Digestion in verschlossener Flasche mit Kohlenstoffsulfid in alkoholischer Lösung trat ein intensiver Geruch nach Sulfkarbaminsäuren auf:

$$2NH_2(x) + CS_2 = CS < \frac{NH(x)}{SNH_3(x)}$$

Der Alkohol wurde verdampft und alsdann entstand auf Zusatz von Eisenchlorid eine dauernde blutrote Eärbung, die durch Salzsäure nicht, jedoch durch Goldchlorid verändert wurde. Quecksilberchlorid 300

fällte aus dem mit Kohlenstoffsulfid und Alkohol behandelten Körper nach Entfernung des Alkohols einen weißen Niederschlag:

$$2\operatorname{CS} {<}_{\operatorname{SNH}_3(x)}^{\operatorname{NH}(x)} + \operatorname{HgCl}_2 = \begin{cases} \operatorname{CS} {<}_{\operatorname{S}}^{\operatorname{NH}(x)} \\ \operatorname{CS} {<}_{\operatorname{NH}(x)}^{\operatorname{S}} + 2\operatorname{NH}_3(x)\operatorname{Cl}. \end{cases}$$

Beim nachherigen Erwärmen war ein deutlicher Geruch nach Senföl nicht wahrzunehmen. Beim Kochen des Objektes mit Chloroform, Alkohol und starker Kalilauge trat Isonitrilgeruch auf. Wurden die Objektflüssigkeiten durch einen Tag mit Jodmethyl in verschlossener Flasche digeriert und das erhaltene Produkt mit Kalilauge destilliert, so resultierte wiederum eine Flüssigkeit von ammoniakähnlichem Geruche. Beim Kochen mit Kaliumpermanganat trat Acetamidgeruch auf.

Alle diese Reaktionen — obgleich der Geruch nach Senföl nicht deutlich zu bemerken war — und die erwähnten Eigenschaften des Gases führen bezüglich seines Charakters zu dem Schluß, daß es ein substituiertes Ammoniak, und zwar ein primäres Monamin, ist.

Behufs Analyse des primären Monamins wurde mittels Platinchlorid aus der Chlorwasserstoffverbindung des Amins das Platindoppelsalz durch Eindampfen dargestellt, dieses durch Umkrystallisieren gereinigt. Hierbei bildete sich eine größere Menge, mit bloßem Auge erkennbarer, gelber oktaëdrischer Krystalle.

Platinbestimmung durch Glühen des Objektes.

- 1. 0.7135 g = 0.3045 g Pt = 42,67 Proz. Pt.
- 2. 0.7960 g = 0.341 g Pt = 42.84 , Pt.
- 3. 1,0935 g = 0,4715 g Pt = 43,12 , Pt. Im Mittel: 42,87 Proz. Pt.

Chlorbestimmung. Das Platindoppelsalz wurde in geschmolzenes Ätzkali eingetragen.

$$1,1065 \text{ g} = 1,9925 \text{ g AgCl} = 44,55 \text{ Proz. Cl.}$$

Stickstoffbestimmung. Da das Objekt beim Kochen mit Kalilauge Ammoniakgeruch gab, wurde die Bestimmung des Stickstoffs auf alkalimetrischem Wege durch Destillation des Platinsalzes mit überschüssiger Kalilauge und Auffangen des entweichenden Amins in 1/4 normaler Salzsäure ausgeführt.

$$0.4657 \text{ g} = 6.7 \text{ ccm}^{-1}/_4 \text{ norm. HCl} = 5.04 \text{ Proz. N.}$$

Infolge seiner Eigenschaften wie der vorstehenden analytischen Resultate ist das aus den Lycopodiumsporen beim Kochen mit Kalilauge sich entwickelnde Gas:

| Gef     | ınde | n:   | Berechnet aus PtCl <sub>4</sub> . 2[NH <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )Cl] |
|---------|------|------|---|
| 42,87 1 | Proz | . Pt | 41,57 Proz. Pt  |
| 44,55   | 29   | Cl   | 44,93 " Cl  |
| 5,04    | 27   | N    | 5,90 " N  |
|         |      |      | 2,53 " H  |
|         |      |      | 5,07 " C  |

Der Angabe Flückiger's, daß selbst kochende Kalilauge (1,32 spez. Gewicht) ohne auffallende Wirkung auf die Sporen ist, dürfte zum präciseren Ausdruck das Wort "scheinbar" hinzuzufügen sein; da sich in der That bereits beim Erwärmen Monomethylamin entwickelt und beim Kochen das Öl der Sporen verseift wird. (cfr. S. 293.)

Der Ursprung des Monomethylamins liegt in den Albuminstoffen der Sporen: Wird die ätzalkalische Abkochung filtriert und mit Säure übersättigt, so entwickelt sich Wasserstoffsulfid, nachgewiesen durch Bräunung von Bleipapier.

Im Anschluß hieran die Erklärung einer Erscheinung, welche auf die Bildung des Monomethylamins bei der Einwirkung von Ätzkali auf die Sporen zurückzuführen ist.

Als die Sporen mit Ätzkali über freiem Feuer geschmolzen wurden (cfr. Abschnitt "Einwirkung von schmelzendem Ätzkali auf die Sporen"), entzündeten sich öfters die entweichenden Gase, also auch das entstandene Methylamin. Bei der Übersättigung der in Wasser gelösten Kalischmelze mit Säure entwickelte sich Cyanwasserstoff, dessen Entstehung auf das Amin zurückzuführen sein wird, da eine Lösung von Methylamin, deren Dämpfe öfters entflammten, alsdann Blausäure enthält:

$$NH_2(CH_3) + 2O = C(NH) + 2H_2O.$$

#### Bestimmung des Stickstoffs in den Sporen.

Nach der Methode von Kjeldahl wurden Gewichtsmengen von etwa 0,5 g trockener Handelsware mit 0,5 g Quecksilberoxyd und 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure bis zur völligen Farblosigkeit über freiem Feuer gekocht. Die erkaltete Ammon- und Quecksilbersulfat-

lösung wurde mit Hilfe von 40 ccm Wasser in einen geräumigen Kolben gebracht, mit 1,5 g krystallisiertem Natriumsulfid versetzt, nach beendeter Wasserstoffsulfidentwickelung mit geringen Mengen feiner Zinkspäne (um bei der folgenden Destillation Stoßen zu vermeiden) und mit konzentrierter Natronlauge im Überschuß der Destillation unterworfen. Zur Aufnahme des Destillates dienten 20 ccm ½-normaler, mit Lackmus gefärbter Salzsäure.

- 1. 0,588 g trockener Handelsware = 1,1 ccm  $^{1}/_{3}$ -normaler HCl = 0,873 Proz. N.
- 2. 0,4995 g trockener Handelsware = 0,9 ccm  $\frac{1}{3}$ -normaler HCl = 0.841 Proz. N.

Im Mittel enthalten die Lycopodiumsporen (trockene Handelsware) 0,857 Proz. Stickstoff.

#### Alkoholischer Auszug der Sporen.

250 g Lycopodium, für sich zerrieben, wurden mit etwa 2 1 96 volumproz. Weingeist durch 6 Wochen maceriert. Der entstandene schwach gelbliche Auszug wurde nach Filtration der Destillation unterworfen.

Hierbei machte sich, bevor die Flüssigkeit ins Sieden geriet, der Geruch nach Acetaldehyd bemerkbar.

Das Aldehydgas wurde vom alkoholischen Destillat gesondert in destilliertem Wasser aufgefangen.

Das mit dem Gase imprägnierte Wasser besafs deutlich den Geruch nach Acetaldehyd. Aus ammoniakalischer Silberlösung schied es beim Erwärmen Silber aus, beim Stehen in der Kälte schlug sich das Silber in Form eines Spiegels nieder.

Die Entstehung des Acetaldehyds aus dem Äthylalkohol wird aut die fein zerriebenen Sporen zurückzuführen sein. Es wurden daher zerriebene Sporen mit Jodkaliumlösung in einer Porzellanschale angerührt und zwei Tage stehen gelassen. Zur Kontrolle wurde dieselbe Jodkaliumlösung gleichfalls der Luft in einem Schälchen ausgesetzt. Die Sporen enthaltende Jodkaliumlösung wurde alsdann in einem Reagenzcylinder mit Stärkelösung versetzt. Nach dem Absitzen der Sporen war die darüber befindliche Flüssigkeit violett gefärbt. Die Jodkaliumlösung ohne Sporen blieb dagegen unverändert. Ferner wurden, um den Versuch beweisender zu gestalten, zerriebene Sporen in einer verschlossenen Flasche mit Jodkaliumlösung durch 14 Tage maceriert.

Nach Zusatz von Stärke trat jedoch keine Bläuung ein. Um die Entstehung des Aldehyds aus dem Alkohol zweifellos festzustellen, wurden 5 g Sporen mit Weingeist abermals in einem offenen Kölbehen maceriert. Nach Verlauf von 8 Tagen war Aldehydgeruch noch nicht zu bemerken, allein nach 14 Tagen trat er auf. Das Wasser der Vorlage, in welches das Aldehyd destilliert wurde, reduzierte Silberlösung unter Bildung eines Spiegels, es wurde beim Kochen mit einigen Tropfen Kalilauge gelb, zugleich trat hier der charakteristische Geruch des Aldehydharzes auf. Als mit Chloroform extrahierte Sporen, welche von der Ölgewinnung her noch etwas Chloroform enthielten, zur Bereitung des wässerigen Auszuges mit Wasser gekocht wurden, entwickelte sich Chlorkohlenoxyd.

Aus den vorstehenden Reaktionen scheint hervorzugehen, daß fein zerriebene Lycopodiumsporen die Eigenschaft des Kohlenstaubes teilen, den Sauerstoff der Atmosphäre zu ozonisieren.

Daß bei dem Versuch mit Jodkaliumlösung in verschlossener Flasche die Bläuung mit Stärke nicht eintrat, dürfte seinen Grund darin haben, daß bei der Maceration in verschlossener Flasche der anfangs modifizierte Sauerstoff nicht ausreichte, eine größere Menge Jod auszuscheiden, als die in den Sporen enthaltene ungesättigte Ölsäure zur Bildung ihres Jodides addierte.

Gegen Ende der Destillation des alkoholischen Auszuges begann sich das durch den Alkohol extrahierte Lycopodiumöl abzusondern. Nach möglichster Entfernung des Alkohols wurde der noch warme, trübe Destillationsrückstand, welcher einen schwachen vanillinartigen Geruch besafs, in einen Scheidetrichter gebracht, in welchem sich das Öl unten abschied.

Das Gewicht dieses aus  $250~{\rm g}$  Lycopodium gewonnenen Öles im unreinen Zustande betrug  $25.0~{\rm g}=10$  Proz. Buchholz hatte durch Alkohol nur 6 Proz. Öl entzogen.

Aus der über dem Öl stehenden alkolischen Flüssigkeit hatten sich nach 12 Stunden kleine prismatische weiße Krystalle an den Trichterwandungen ausgeschieden.

Die alkoholische Flüssigkeit wurde, gesondert von den Kryställchen, eingedampft, darauf mit Äther versetzt. Ein gelber, intensiv süßs schmeckender Syrup wurde niedergeschlagen, der nach dem Abspülen

mit Äther (zur Entfernung des noch anhaftenden Öles) und Trocknen im Wassertrockenschrank 4,627 g wog = 1,85 Proz. Nach dem Trocknen erstarrte der Syrup beim Erkalten allmählich zu einer trüben krystallinischen Masse, welche durch Behandeln mit Tierkohle, Ausfällen aus der wässerigen Lösung mit Äther-Weingeist gereinigt wurde. Nach dem Eindampfen der wässerigen Lösung der krystallinischen Masse blieb ein schwach gelblicher, krümeliger, hygroskopischer Rückstand, der sich leicht zerreiben liefs.

Ein Kryställchen der aus alkoholischer Lösung erhaltenen prismatischen kleinen Krystalle gab folgende Reaktionen:

Mit konzentrierter Schwefelsäure trat Bräunung, später Schwärzung ein; mit ammoniakalischer Silberlösung erwärmt, Reduktion ohne Spiegel; mit Fehling's Lösung gekocht, keine Reduktion; bei längerem Kochen geringe Abscheidung von rotem Kupferoxydul; mit Fehling's Lösung gekocht, nach Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, starke Reduktion.

Die Reduktionen des Syrups nach seiner Reinigung waren folgende:

Die aus dem Syrup erhaltene zerriebene hygroskopische Masse im Wassertrockenschrank erhitzt, floß nicht zusammen. Auf Platinblech erhitzt, schmolz sie anfangs, dann verbrannte sie unter Abscheidung von Kohle und Verbreitung des Karamelgeruchs. Mit offizineller Salpetersäure gekocht, gab sie Oxalsäure. Mit Natronlage gekocht, blieb sie farblos. Mit konzentrierter Schwefelsäure trat Bräunung, später Schwärzung ein; mit ammoniakalischer Silberlösung erwärmt, Reduktion ohne Spiegel; desgleichen mit ammoniakalischer Silberlösung in der Kälte; mit Fehling's Lösung gekocht, geringe Reduktion; mit Fehling's Lösung gekocht, nach Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, starke Reduktion.

Nach diesen Reaktionen sind die Kryställchen identisch mit der hygroskopischen Masse; beide nach ihrem qualitativen Verhalten mit Rohrzucker. Deshalb wurde zur Polarisation im Wild'schen Polaristrobometer geschritten.

0,815 g wurden zu 25 ccm mit destilliertem Wasser gelöst. Das spez. Gewicht dieser Lösung bei 15°C, betrug 1,0085. Diese Lösung lenkte den polarisierten Lichtstrahl bei 200 mm Rohrlänge und 15°C, um 4°20′ nach rechts ab. Hiernach berechnet sich der Prozentgehalt der Lösung, wenn der gelöste Körper mit Rohrzucker identisch ist, aus der Ablenkung zu 3,231 Proz.

 $1^{0}$  Wild = 0.752 g Rohrzucker.

 $4^{\,0} \, 20'$  , = 4,330 Wild.

 $0.752 \cdot 4.333 = 3.258416$  g Rohrzucker in 100.85 g Lösung.

= 3,231 Proz. Rohrzucker in der Lösung.

Abgewogen waren 0,815 g des Körpers, welche zu 25 ccm aufgefüllt waren, gleich 3,26 Proz. des Körpers in der Lösung gegenüber der berechneten Menge von 3,231 Proz. Rohrzucker.

Berechnung des spezifischen Drehungsvermögens.

a = +4020' = +4,3330 Wild.

p = 0.03231 g Substanz in 1.0 g der Lösung.

G = spez. Gewicht der Lösung = 1,0085.

1 = Länge des Rohrs in Decimetern = 2.

 $[a]_{\rm D}=rac{a}{{
m p.l. G.}}=rac{4,333}{0,03231.2.1,0085}=66,4$  spezifisches Drehungsvermögen des Körpers bei 150 C. und der Konzentration der Lösung von 3.231 Proz.

 $[a]_{\rm D}$  des Rohrzuckers bei 200 C. = 64,1.

Aus den beschriebenen Reaktionen, der Rechtsdrehung des polarisierten Lichtstrahles und des spezifischen Drehungsvermögens geht hervor, daß in den Sporen von Lycopodium clavatum Rohrzucker zum mindestens zu 1,85 Proz. enthalten ist.

Diese Thatsache haben bereits Buchholz ("Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker, 1807") und Rebling ("Archiv der Pharmacie" und "Pharmaceutische Centralhalle" 1855) konstatiert ersterer ohne Angabe bestimmter Reaktionen und Eigenschaften des gefundenen Zuckers, lediglich infolge der Krystallform und des süßen Geschmacks, letzterer durch die Gallenreaktion. Buchholz fand 3 Proz., Rebling 1,5 Proz. Rohrzucker.

#### Wässeriger Auszug.

Der nach dem alkoholischen Auszug aus denselben Sporen kalt bereitete wässerige gab nach wochenlangem Stehen ein strohgelbes Filtrat, das ein bräunlich-gelbes, homogenes Extrakt von nicht unangenehmem, etwas karamelartigem Geruche und fadem Geschmack nach dem Eindampfen lieferte. Beim nachherigen Auskochen der nämlichen Sporen wurde eine zweite Menge Extrakt von gleicher Beschaffenheit gewonnen.

Der Zuckergehalt beider Extrakte, mittels Fehling's Lösung nach Inversion bestimmt, berechnete sich auf 0.699 g Invertzucker = 0.664 g Rohrzucker.

Hiernach erhöht sich der Rohrzuckergehalt der Sporen auf 2,12 Proz.

Die wässerige Abkochung vorher entölter Sporen und deren Extrakte besafsen die gleichen, soeben beschriebenen Eigenschaften.

#### Einwirkung von schmelzendem Ätzkali auf die Sporen.

In 5 Teile schmelzendes Ätzkali wurde 1 Teil fast völlig entfetteter Sporen allmählich unter Umrühren eingetragen. Bei dem über freiem Feuer vorgenommenen Schmelzprozefs entstand unter heftigem Aufschäumen (Entwickelung von Ammoniak oder Ammoniak verwandten und anderen brennbaren Gasen, welche öfters mit leuchtender Flamme brannten) eine braune Masse. Der Nachweis des Ammoniaks, bezw. Monomethylamins, geschah mit Lackmus-, Kurkuma- und Mercuronitratpapier. Der Schmelzprozefs wurde fortgesetzt bis zum Aufhören des Schäumens.

Erkaltet, stellte die Schmelze eine wachsartige, braunschwarze Masse dar von unangenehmen, urinösem Geruche. Sie löste sich völlig klar in Wasser zu einer tietbraunen Flüssigkeit. Diese Lösung wurde mit Salzsäure schwach übersättigt. Cyanwasserstoff (erkannt durch Geruch und Guajakpapier) entwickelte sich neben geringen Mengen Schwefelwasserstoff unter Verbreitung eines fäkalen Geruches, welcher der sich abscheidenden schwarzen, schmierigen Masse angehörte. Von dieser Masse wurde abfiltriert.

Das schwach saure Filtrat wurde mit Äther geschüttelt. Beim Verdunsten blieb ein fettiger, schmieriger Rückstand (noch freie Ölsäure aus den Sporen) von saurer Reaktion und fäkalem Geruche. Beim Stehen bildeten sich kleine nadelförmige Krystalle. Der Gesammtrückstand der Ätherausschüttelung wurde mit Wasser aufgenommen und ausgeschüttelt:

1. mit Chloroform. Nach dem Verdunsten: braunschwarze schmierige, stark sauer reagierende Masse. Diese wiederum mit Wasser aufgenommen und mit Benzol ausgeschüttelt, gab eine geringe Menge eines braunschwarzen harzigen Körpers von fäkalem Geruche.

2. mit Äther. Nach dem Entfärben mit Tierkohle und Verdunstung hinterblieben zu Büscheln geordnete, nadelförmige weiße Krystalle, welche sich nach der Lassaigne'schen Probe als stickstofffrei erwiesen. Diese Krystalle gaben folgende Reaktionen: Durch rauchende Salpetersäure geschah heftige Einwirkung unter Erstarrung zu einer weißen Krystallmasse. Kalilauge löste sie mit gelblicher, offizinelle Salpetersäure mit grünlich-gelber Farbe. Diese letztere Lösung in Kalilauge getropft rief tiefrote Färbung hervor. Durch 2 Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung wurde in der verdünnten salpetersauren Lösung eine tief rotbraune Färbung bewirkt.

Nach diesen Eigenschaften scheinen die Krystalle den Benzolderivaten anzugehören. Beim Aufbewahren zur Analyse nahmen sie eine rotbraune Farbe an unter Verwandelung in eine krystallinische knetbare Masse von loheartigem Geruch und adstringierendem Geschmack.

Die wässerige Lösung dieser krystallinischen rotbraunen Masse war cochenillefarbig, von saurer Reaktion. Der Schmelzpunkt war nicht genau zu bestimmen. Von konzentrierter Schwefelsäure wurde sie mit tiefvioletter Farbe gelöst, Benzol löste nicht und blieb farblos. Durch Äther ließen sich geringe Mengen ursprünglicher Krystalle entziehen und die Lösung war nur sehwach rot gefärbt.

Die wässerige Lösung der rotbraunen Masse gab mit Eisenchlorid smaragdgrüne Färbung bei großer Verdünnung; in konzentrierter Lösung entstand eine blaugrüne Färbung, die auf Zusatz von Natriumcarbonatlösung rotbraun wurde. Ferrosulfat rief vorübergehende tiefviolette Färbung hervor; verdünnte Sodalösung rotviolette Farbe, deren violetter Schein allmählich verschwand; es trat weinrote Färbung auf. Mit ammoniakalischer Silberlösung trat sofort ein starker Silberspiegel auf; mit Fehling's Lösung gekocht geringe Reduktion nach längerer Zeit. Durch einen Tropfen Kalilauge wurde weinrote Färbung und Fluorescenz bewirkt. Durch Bleiessig entstand ein blauweißer Niederschlag, durch Bleiacetat ein rötlich-weißer, der sich in verdünnnter Essigsäure löste.

Nach diesen Reaktionen scheint das beim Schmelzen der Sporen mit Ätzkali gewonnene Benzolderivat mit Protocatechusäure nahe verwandt zu sein. Sein Ursprung ist vielleicht in dem Körper zu suchen, welcher (cfr. "Alkoholischer Auszug") bei der Destillation des alkoholischen Auszuges den Geruch nach Vanillin auftreten ließ.

Die schwarze Masse, welche bei Übersättigung der Schmelze mit Salzsäure ausgeschieden wurde, löste sich nur teilweise in 96 volumproz. Alkohol. Sie wurde deshalb wieder mit Hilfe von wenig Kalilauge in Lösung gebracht, Benzol, darauf Salzsäure im Überschufs hinzugefügt. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieb derselbe harzige Körper von fäkalem Geruche wie unter Ausschüttelung 1, nur in größerer Menge. Er erwies sich als stickstofffrei.

Auch diesmal schied sich bei Übersättigung der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure wiederum die schwarze Masse ab. Sie wurde in Ammoniak gelöst, mit Salzsäure von neuem ausgefällt und im Wassertrockenschrank getrocknet. Hier floß sie wie ein Harz zusammen. Erkaltet, ließ sie sich leicht zu einem braunen, glänzenden Pulver zerreiben, das bei erneutem Erhitzen nicht wieder zusammenschmolz. In ammoniakalischer Kupferoxydlösung, mit welcher das erhaltene Pulver durch einen Tag maceriert wurde, löste es sich auf. Aus der Lösung schied Salzsäure braune schmierige Flocken ab.

Dieses letzte Produkt der Kalischmelze dürfte die Zellmasse der Sporen vorstellen, welche mit Pollenin bezeichnet worden ist.

Zum Schlus möge die von Flückiger ("Pharmakognosie des Pflanzenreichs") festgestellte Thatsache erwähnt sein, daß ein flüchtiges Alkaloid in den Sporen enthalten ist, jedoch in sehr geringer Menge. 8 kg Lycopodiumsporen mit säurehaltigem Wasser ausgekocht, gaben bei der Destillation dieser Abkochung mit Ätznatron nur Spuren eines Alkaloides.

#### Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

Die Sporen von Lycopodium clavatum

- 1. liefern 1,155 Proz. neutral reagierende mineralische Bestandteile, welche hauptsächlich aus den Phosphaten des Kaliums, Natriums, Calciums, Magnesiums, des Eisens und der Thonerde bestehen neben geringeren Mengen von Calciumsulfat, Kaliumchlorid, Aluminiumsilicat und Spuren von Mangan.
- 2. Sie enthalten 49,34 Proz. eines grüngelben Öles von saurer Reaktion, das sich aus 80 bis 86,67 Proz. einer flüssigen Ölsäure, wechselnden Mengen Glycerin und eines Gemisches fester Säuren zusammensetzt.

Die flüssige Ölsäure  $C_{16}H_{30}O_2$  gibt ein in Äther lösliches Bleisalz, sie gehört zur Ölsäurereihe, ihre Konstitution ist als  $\alpha$ -Decyl- $\beta$ -Isopropylacrylsäure zu bezeichnen.

In der festen fetten Säure des Öles ist Myristinsäure enthalten, welche wahrscheinlich den Hauptbestandteil des festen Säuregemisches bildet.

- 3. Die Sporen liefern sowohl beim Erwärmen als beim Kochen mit Kalilauge vom spez. Gewicht 1,32 Monomethylamin.
  - 4. Die trockene Handelsware gibt 0,857 Proz. Stickstoff.
  - 5. Die Sporen enthalten zum mindesten 2,12 Proz. Rohrzucker.
- 6. Sie oxydieren, mit Alkohol maceriert, diesen zu Acetaldehyd; eine Eigenschaft der Sporen, welche durch deren Fähigkeit, Sauerstoff in Form des Ozons zu verdichten, ihre Erklärung findet.
  - 7. Sie geben bei Einwirkung von schmelzendem Ätzkali
    - a) einen braunen, harzigen, stickstofffreien Körper von fäkalem Geruche und saurer Reaktion;
    - b) in Äther, Wasser, nicht in Chloroform lösliche, stickstofffreie, nadelförmige Krystalle, ein Benzolderivat, das mit Protocatechusäure in naher Beziehung steht.

#### Beiträge zur Kenntnis der Senegawurzel.

Von Ludwig Reuter, d. Z. in Heidelberg.

T.

Die Materia medica unseres Vaterlandes enthält nicht viele Drogen, welche — seit nahezu zwei Jahrhunderten in den Arzeneischatz aufgenommen — heute noch eine wichtige Rolle spielen und sich behaupten konnten gegen die Sturmflut neuer Medikamente, welche ihre Aufnahme in den Arzeneischatz nicht selten weniger ihren heilkräftigen Tugenden, als einer mit schlauem Geschick geleiteten Reklame verdanken. Einer jener ehrwürdigen Patriarchen unserer Materia medica ist gewiß die Senegawurzel, welche ja auch heute noch durch Aufnahme in verschiedene Pharmakopöen als heilkräftig obrigkeitlich anerkannt wird und besonders als Expektorans häufige Anwendung findet. Ein schottischer Arzt, namens Tennent, war es, welcher zuerst auf die Droge auf-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Flückiger and Hanbury, Pharmakographia, London 1879.

merksam machte, veranlasst durch die Thatsache, dass der Indianerstamm der Seneca sich derselben bediente als Heilmittel gegen die Bisse der Klapperschlange. In den Jahren 1734 und 1735 wurden Versuche angestellt, welche die Nützlichkeit der Droge in Fällen von Pleuresie und Peripneumonie bewiesen. 1734 gab ein Nürnberger Arzt, 1 Jakob Treu, eine Abbildung der Stammpflanze heraus, und von diesem Zeitpunkte an war die Senegawurzel — Seneca Rattle-Snake Root — ein nicht seltenes Thema von Thesen und Dissertationen. Während eine Reihe chemischer Untersuchungen ausgeführt wurde, haben wir von botanisch-anatomischen und pharmaceutisch-chemischen Untersuchungen nur wenige in der Litteratur auffinden können; von diesen verdienen besonders hervorgehoben zu werden die Arbeiten von Berg, Flückiger, A. Mever und Linde. Letzterer besonders hat in seiner mit außerordentlichem Fleisse ausgeführten Arbeit<sup>2</sup> die anatomische Seite der Senegawurzel einer eingehenden Untersuchung unterzogen, während Flückiger, der anerkannte Meister auf pharmakognostischem Gebiete, auf die Pharmakognosie der Wurzel sein Hauptaugenmerk lenkte. Von anderen Forschern, wie Schneider, ist auch die rein pharmaceutische Seite in fleissigen Arbeiten berührt worden. Keine aller Arbeiten jedoch hat sich bis jetzt zum Ziele gesetzt, eine im pharmaceutischen Laboratorium leicht und schnell ausführbare Wertbestimmungsmethode der Senegawurzel zu definieren. Die Frage der Echtheit der Senegawurzel kommt kaum in Betracht, da der Apotheker die Wurzel meist ungeschnitten bezieht und die eingehende makroskopische Beschau der ungeschnittenen Wurzel schon genügende Anhaltspunkte zur Identifizierung der Droge liefert. In einer Pharmakognosie3 lesen wir zwar, daß die Senegawurzel bisweilen absichtlich mit der Wurzel von Panax quinquefolium, einer Araliacee Nordamerikas, verfülscht werde; Flückiger jedoch weist sehr richtig darauf hin, 4 daß eine absichtliche Verfälschung ausgeschlossen ist und vielmehr durch das wenig sorgsam betriebene Einsammeln der Senegawurzel hier und da die Wurzel von Panax beigemengt werde. Übrigens dürfte es schon genügen, darauf hinzuweisen, daß die Panax- oder Ginsengwurzel 20 bis 30 Mark pro

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Geiger, Pharmaceut. Botanik.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Flora von Regensburg, 1886.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Marmé, Pharmakognosie, Leipzig 1886.

<sup>4</sup> Flückiger and Hanbury, Pharmakographia, London 1879.

Kilo zu stehen kommt, während die gleiche Quantität bester, ausgesuchter Senega für 6 bis 8 Mark zu haben ist. Hanbury¹ teilt zudem mit, daß die amerikanische Ginsengwurzel in großen Mengen nach China exportiert wird, wo sie — als Arzeneimittel hoch geschätzt und in großem Ansehen stehend, wie vor Zeiten bei uns die Alraunwurzel — außerordentlich hohe Preise erzielt. Die Chinesen verwenden sie neben der auf Korea, dann in der Mongolei und Mandschurei vorkommenden Panax Ginseng. — Andere ebenfalls auf Conto nachlässiger Einsammlung zu setzende und daher nicht beabsichtigte Beimischungen der Senegawurzel sind die Wurzeln von Cypripedium pubescens und parviflorum, zweier nordamerikanischer Orchideen, welche die Pharmakopöe der Vereinigten Staaten von 1882 rezipiert hat.

Bevor wir zu unseren eigentlichen Betrachtungen übergehen, sei es gestattet, das pharmakognostische Gebiet etwas zu streifen. Von einem größeren Drogenhause Deutschlands habe ich nämlich verschiedene Senegasorten des Handels bekommen, darunter eine sog. südliche (südwestliche) und eine sog. nördliche (nordwestliche).

Die südliche Wurzel, aus einem Gewirr von Wurzelköpfen mit dünnen Wurzeln und vielen Nebenwurzeln bestehend, von heller, blasser Farbe, zeigte — entgegen der Angabe pharmakognostischer Werke den für die Senega so charakteristischen Kiel, während derselbe bei der uns vorliegenden nördlichen Senega, welche dunkler, massiger und dicker ist, nur in seltenen Fällen beoachtet wurde. Die südliche Senega riecht bedeutend schwächer als die nördliche. Flückiger hält letztere für die gewöhnliche Senega und die südliche für ein Gemenge der letzteren mit der ungewöhnlichen Sorte, welche er als blasse Senega unterschieden haben möchte. Nach Maisch ist die Stammpflanze der südlichen Senega: Polygala Boykinii Nuttall: die Wurzel derselben soll nicht gekielt sein, was aber gerade bei den mir vorliegenden Exemplaren in ausgeprägtester Weise der Fall ist. Aus dem Mitgeteilten, sowie aus der ganzen Senega-Litteratur geht hervor, dass bezüglich der Handelsbezeichnungen "Südlich", "Nördlich" etc. ein nicht geringer Wirrwarr herrscht. Wir können daher nicht umhin, Flückiger vollkommen beizupflichten, wenn derselbe auf die geographischen Bezeichnungen nur wenig Wert legt. Je nach dem Wohnorte des Drogisten

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Hanbury, Science papers, London 1876.

oder dem Standorte des Sammlers kann ja ein und dieselbe Senegasorte mit verschiedenen Bezeichnungen belegt werden. Zur definitiven Erledigung der Frage habe ich mich jedoch an bedeutende Drogisten Nord- und Süd-Amerikas sowie Englands gewandt und werde näheres hierüber berichten, sobald das nötige Material in meine Hände gelangt sein wird.

Zur Feststellung einer Wertbestimmungs-Methode habe ich zahlreiche Versuche ausgeführt, welche kurz in folgendem mitgeteilt werden:

Als Bestandteile der Senegawurzel werden in der Litteratur angegeben:

- 1. fettes Öl und Harz,
- 2. Spuren ätherischen Öles,
- 3. Zucker, 7 Proz.,
- 4. Senegin (identisch mit Saponin), 2 bis 5 Proz.,
- 5. gelber Farbstoff,
- 6. äpfelsaure Salze.

Stärkemehl fehlt in der Wurzel vollständig.

#### 1. Das fette Öl und das Harz der Senegawurzel.

Behufs Bestimmung des fetten Öles in der Senegawurzel und darauf folgender Untersuchung des Öles hat ein Forscher die Wurzel direkt mit Äther ausgezogen und den Gehalt an fettem Öle zu 8,68 Proz. gefunden. Derselbe Forscher erhielt bei der Destillation der Unterlauge — von der Verseifung des Öles — mit Schwefelsäure ein nach Essigsäure und Baldriansäure riechendes Destillat. — Hierzu bemerke ich folgendes: Zieht man Senegawurzel mit Äther aus, so erhält man als Rückstand der verdunsteten Ätherlösung ein gelbes fettes Fluidum, welches aber neben fettem Öl ein Weichharz sowie das ätherische Öl der Wurzel gelöst hält. Daß das ätherische Öl als ein Gemisch aus Salicylsäure-Metylester und einem Ester der Baldriansäure aufzufassen ist, werde ich weiter unten beweisen; klar ist es durch meine Untersuchungen geworden, wie in das fette Öl der Senegawurzel Baldriansäure gelangen und darin nachgewiesen werden konnte.

Bei der Extraktion verschiedener Senegawurzeln mit Äther habe ich folgende Werte erhalten:

Äther-Extrakt-Ausbente:

|                         | feuchte                | gepulverte         | hiervon   |       |  |
|-------------------------|------------------------|--------------------|-----------|-------|--|
| Senegasorte             | geschnittene<br>Wurzel | trockene<br>Wurzel | fettes Öl | Harz  |  |
| ·                       |                        | -                  |           |       |  |
| I. südlich              | 3 Proz.                | 7 Proz.            | _         |       |  |
| II. nördlich            | 3,2 ,,                 | 7 ,,               |           |       |  |
| Ill. depurat            |                        | 7,9 ,,             | _         | _     |  |
| IV. , andere Sorte      |                        |                    | 4,30      | -0,36 |  |
| V. 15 Jahre alte Wurzel | 4,6 ,,                 | _                  | 3,70      | 0,90  |  |
| VI. Senega aus Brüssel  | 3 ,,                   | _                  | _         |       |  |
| VII                     | 4.66                   | _                  | 4.26      | 0,49  |  |
| ЛП                      | 3,25                   | i                  |           |       |  |

In den frischeren Senegawurzeln wurde demnach ein bedeutend geringerer Harzgehalt konstatiert, als in der 15 Jahre alten Wurzel, die mir gütigst aus einer pharmakognostischen Sammlung überlassen wurde. Während bei IV. und VII. der Harzgehalt nur  $^{1}/_{12}$  resp.  $^{1}/_{11^{\circ}5}$  des Ölgehaltes beträgt, war der Harzgehalt der 15 Jahre alten Senega  $^{1}/_{4}$  so hoch, als der Ölgehalt. Das Harz wurde durch Petroläther aus dem Rückstande des ätherischen Auszuges der Wurzel gefällt.

Weitere Untersuchungen über den Charakter des Öles und Harzes sowie über den Gehalt derselben in den zu erwartenden englischen und amerikanischen Handelssorten behalte ich mir vor.

# 2. Das ätherische Öl der Senegawurzel ist ein Gemisch aus Salicylsäure-Methylester und einem Ester der Baldriansäure.

Langbeck<sup>1</sup> fand, daß eine drei Jahre alte Wurzel entschieden nach Gaultheriaöl roch; er bestimmte im Destillate vermittelst der Eisenchlorid-Reaktion, durch Vergleich mit einer Lösung von Gaultheria-Öl in Wasser, den Gehalt dieser 3 Jahre alten Wurzel zu 0,225 Proz.

Das Destillat einer nur 12 Monate alten Wurzel reagierte schwach auf Salicylsäure. Merkwürdigerweise zieht nun Langbeck hieraus den Schlufs, dafs die ältere Wurzel einen höheren Gehalt an

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Beckurts: Jahresbericht für Pharmacie, Pharmakognosie und Toxikologie, 1881/82.

Salicylsäure-Methylester habe, weil derselbe neben Zucker als Zersetzungsprodukt des Saponins auftrete. Daß diese Auffassung eine irrige ist, bedarf wohl keiner weiteren Beweisführung, denn von kompetenten Forschern ist die Zersetzung des Saponins (Senegins) in Zucker und Sapogenin festgestellt worden. Ich habe mich überdies durch eine Reihe von Versuchen überzeugt, daß — wie es ja natürlich ist — gerade die frischere Wurzel einen höheren Gehalt an ätherischem Öle aufweist, während die 15 Jahre alte Senega, wie folgende Tabelle zeigt, frei hievon ist.

Gehalt der Senega-Wurzel an Salicylsäure-Methylester.

|     | Sorte     |     |     |   |   |   |   | G | eb | alt Proz |
|-----|-----------|-----|-----|---|---|---|---|---|----|----------|
| T.  | südlich . |     |     |   |   |   |   |   |    | 0,28     |
| II. | nördlich  |     |     | ٠ |   |   | ٠ |   |    | 0,25     |
| Ш.  | 27        |     |     |   |   |   |   |   |    | 0,30     |
| IV. | 27        |     |     |   |   |   |   |   |    | 0,33     |
| V.  | 15 Jahre  | ,   | ali |   | ٠ | ٠ |   |   |    | frei     |
| VI. | aus Brüs  | 886 | el  |   |   | ٠ |   |   |    | frei     |

Wie oben mitgeteilt, wurde der Gehalt der Wurzeln an Salicylsäure-Methylester durch die für Salicylsäure im allgemeinen charakteristische violette Eisenchlorid-Reaktion bestimmt. Zur thatsächlichen Feststellung, daß diese Reaktion einem wirklichen Gehalte der Wurzel an Salicylsäure und nicht an einem anderen, dieselbe Reaktion gebenden Körper entspricht, wurde eine größere Quantität frischer Senegawurzeln der Destillation mit Wasser unterworfen, das Destillat in einer Porzellanschale mit soviel Kalilauge abgedampft, daß die Flüssigkeit eben schwach alkalisch reagierte. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser aufgenommen, dann mit verdünnter Salzsäure übersättigt, wobei eine starke Trübung eintrat, und mit Äther ausgeschüttelt. Gegen das Ende der Verdunstung der ätherischen Ausschüttelung hin machte sich ein starker, durchdringender Geruch nach Baldriansäure bemerkbar. Der Rückstand bestand aus gelblichen Schüppehen, welche, mit wenig Wasser behandelt, an dieses die gelbe Farbe abgaben unter Zurücklassung krystallisierter Salicylsäure, welche bei gelinder Temperatur sublimirt wurde und sich als vollständig rein erwies. - Da nun das Wasser doch auch Teilchen der Salicylsäure aufgelöst hatte und dieselbe beim Nachweis der Baldriansäure störend wirkte, so wurde die Flüssigkeit vorsichtig destilliert, und mit dem Destillat die für Baldriansäure charakteristischen Reaktionen angestellt. Wie oben schon angedeutet, muß auch das aus der Wurzel durch Extraktion mit Äther gewonnene Fett-Harz-Gemenge ätherisches Öl gelöst enthalten. Zum Nachweis der Salicylsäure wurde das Fett-Harz-Gemenge mit Wasser geschüttelt und zu letzterem ein Tropfen Eisenchlorid gesetzt. Es trat auch hier eine herrliche violette Farbenreaktion ein.

#### 3. Der Zuckergehalt der Senegawurzel.

Das Dekokt einer älteren Senegawurzel reduziert, wie Langbeck festgestellt hat, Fehling'sche Lösung stärker, als das Dekokt einer jüngeren Wurzel! Hieraus schloß Langbeck, daß - wie oben schon angedeutet - der Zuckergehalt und der Gehalt an Salicylsäure-Methylester proportional der Zersetzung des Saponinas in die genannten Körper sei und mit zunehmendem Alter der Wurzel fortschreite. Welch' gewagter Schluss, aus dem Grade der Einwirkung der alkalischen Kupferlösung auf ein zuckerhaltiges Dekokt, das außer einem Glykoside auch andere Stoffe enthält, welche alkalische Kupferlösung zu reduzieren im Stande sind, auf den Zuckergehalt dieses Dekoktes zu schließen! Durch Einwirkung des Alkali auf das Senegin entsteht auch wieder eine größere oder geringere Menge Zucker neben Sapogenin; es kann daher der Zuckergehalt unter keinen Umständen direkt bestimmt werden. Zur rationellen Bestimmung des Zuckers habe ich daher den wässerigen Auszug der Wurzel mit Bleiacetat gefällt, das klare, farblose, von Senegin und Farbstoff freie Filtrat mit Natriumcarbonat entbleit und nach Neutralisation mit verdünnter Salzsäure den Zucker durch Titrieren mit Fehling'scher Lösung bestimmt. Es fand sich so in verschiedenen Sorten ein Gehalt von 5,5 Proz., 6,2 Proz., 6,35 Proz. und 7,3 Proz. Zucker (auf Traubenzucker berechnet).

#### 4. Das Senegin der Senegawurzel.

Dieses mit dem Saponin identische Glykosid ist von Christophsohn in einer im pharmaceutischen Institute der Universität Dorpat unter Dragendorff's Leitung ausgeführten These einem eingehenden Studium unterworfen worden. Christophsohn wandte zwei Methoden zur Bestimmung des Senegins an: die eine auf der Fällung mit Barytwasser, Zerlegung des Barytsenegins mit Kohlensäure, die andere

ebenfalls auf Fällung mit Barytwasser, jedoch Glühen des Barytsenegins und Wägung der Asche beruhend, und erhielt bei beiden gute Resultate. Schneider bestimmte in verschiedenen Teilen der Senegawurzel — Fibrillen, Wurzelköpfen, dicker Wurzel — den Senegingehalt und fand, dass die seinsten Wurzelteile einen hohen Gehalt (2,4 Proz.) an Senegin hatten, während die dickeren Wurzeln nur 0,9 Proz., die Wurzelköpfe 0.79 Proz., die mittelstarken Wurzeln 0.88 Proz. ent-Nach der von Christophsohn angegebenen Methode der Seneginbestimmung habe ich in verschiedenen Senegasorten einen Gehalt von 2,3 Proz., 2,8 Proz. und 3,5 Proz. Senegin gefunden. Bestimmungen werden fortgesetzt, sobald weiteres Material in meine Hände gelangt ist. Mit reinem Saponin ausgeführte Versuche ergaben. daß 2 g desselben durch 8 g des offizinellen basischen Bleiacetats vollständig ausgefällt werden, so daß im Filtrate einerseits durch Kaliumchromat kein Blei, andererseits durch Bleiacetat kein Saponin mehr nachgewiesen werden konnte. Über die Verwertung des Bleiacetats zur direkten Saponinbestimmung unter Berücksichtigung des durch dasselbe ebenfalls fällbaren gelben Farbstoffes der Senegawurzel werden die Versuche fortgesetzt. In einer von Prof. Flückiger freundlichst zur Verfügung gestellten Wurzel, die vor Jahren aus Brüssel gekommen, wurden im wässerigen Extrakte durch Bleiacetat und Barvtwasser Fällungen erhalten, die nach Befreiung von Blei bezw. Barvt sich insofern dem Saponin gleich verhielten, als die Lösungen stark schäumten und der Verdampfungsrückstand sich mit Schwefelsäure nach und nach violett färbte. Leider standen nur wenige Gramm der Wurzel zur Verfügung, so daß entscheidende Versuche nicht ausgeführt werden konnten.

#### 5. Trockenbestimmungen der Senegawurzel.

Verschiedene Handelssorten der Senega ergaben folgenden Wassergehalt beim Trocknen bei  $1100~\mathrm{C.}$ :

- 1. südliche Senega 9,3 Proz.,
- 2. nördliche Senega 10,3 Proz.,
- 3. ungenannt 10 Proz.,
- 4. ungenannt 10,7 Proz.,
- eine vorzügliche, stark riechende Sorte vom Hause Duvernoy 12 Proz.

#### 6. Dekokta und Infusa der Senegawurzel.

Zur Feststellung des Unterschiedes der kürzeren oder längeren Infusion der Wurzel wurde eine Reihe von Extraktbestimmungen ausgeführt mit dem filtrierten Infusum, die folgende Werte ergaben:

| Zeitdauer der Infusion: | Ausbeute an Extrakt: |  |  |  |  |  |
|-------------------------|----------------------|--|--|--|--|--|
| nach 5 Minuten          | 12,5 Proz.           |  |  |  |  |  |
| ,, 10 ,,                | 17,5 "               |  |  |  |  |  |
| 15 ,,                   | 18 "                 |  |  |  |  |  |
| ., 30 ,,                | 19,8 ,,              |  |  |  |  |  |
| , 60 ,                  | 26                   |  |  |  |  |  |

Die Versuche wurden mit ein- und derselben Wurzel und nach der in der pharmaceutischen Praxis üblichen Methode ausgeführt.

Bei einer zweiten Reihe von Versuchen ergab die viertelstündige Belassung des Senegainfusums im Dampfbade einen Gehalt von 18 Proz., die halbstündige Infundirung dagegen einen solchen von 22 Proz. Extrakt.

Überblicken wir zum Schlusse die Resultate unserer Versuche, so finden wir, dass besonders drei Dinge von Wichtigkeit sind bei Beurteilung der Güte der Senegawurzel:

- 1. der Gehalt an ätherischem Öle,
- 2. der Harz- und Fettgehalt,
- 3. der Wassergehalt.

Je älter die Droge ist, je weniger Feuchtigkeit und ätherisches Öl wird sie enthalten, und wahrscheinlich steht auch der Harzgehalt in Beziehungen zum Alter. Inwieweit sich die eine oder andere in vorliegender Arbeit gemachte Beobachtung zur Feststellung einer Wertbestimmungsmethode verwerten läßt, können wir erst dann mit einiger Sicherheit sagen, wenn die vergleichenden Untersuchungen auch der aus Amerika und England zu erwartenden Materialien bethätigt sein werden. (Fortsetzung folgt.)

#### B. Monatsbericht.

#### Pharmaceutische Chemie.

Äther, Wasserstoffsuperoxyd enthaltend. Bei der Bereitung von Jodoform-Gaze oder -Musselin durch Tränken der Stoffe mit einer alkoholisch-ätherischen Lösung von Jodoform wird bisweilen beobachtet, daß nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine Blaufärbung des Stoffes eintritt. H. Brunner hat gefunden, daß diese Blaufärbung in einer Ausscheidung von Jod ihren Grund hat, die durch einen Wasserstoffsuperoxydgehalt des Äthers hervorgerufen wird. Daß die Blaufärbung sich nicht sofort einstellt, sondern erst beim Trocknen des Stoffes, beruhe darauf, daß die auf dem Verbandstoffe befindliche Stärke nur nach erfolgter Lösung mit dem freigewordenen Jod reagieren kann und diese Lösung erst nach dem Verdunsten des Äthers und Alkohols in den Resten von Wasser möglich ist.

Die Reinigung eines wasserstoffsuperoxydhaltigen Äthers läßt sich in wenigen Minuten durch Schütteln mit etwas Mangansuperoxyd oder Kaliumpermanganat bewerkstelligen. Die Reaktion ist beendigt, sobald keine Sauerstoffentwickelung mehr stattfindet und der Äther, nach dem Schütteln mit einer Lösung von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure, sich nicht mehr blau färbt; nach beendeter Reaktion gießt man den Äther einfach ab. (Schweiz. Wochenschr. f. Pharm.

27, p. 25.)

Der Sitz der scharfschmeckenden Substanz im spanischen Pfesser. A. Meyer hat nachgewiesen, dass in den Früchten des Capsicum annuum L. das Capsaicin nicht, wie man seither allgemein annahm, in der ganzen Frucht gleichmäßig verbreitet ist, sondern nur in einem ganz bestimmten Teile der Frucht seinen Sitz hat. Prüft man die einzelnen Teile einer Frucht, deren Samen alle noch an den Placenten sets sitzen, auf ihren Geschmack, so findet man, das weder die Samen, noch die rote Fruchtwand scharf schmecken, das letztere im Gegenteil süß schmeckt. Dagegen sind die hellgelbroten, dünnen Placenten äußerst scharf und besonders intensiv schmecken Tröpschen einer hellgelblichen Flüssigkeit, welche an den Placenten hängen. Nur wenn die Samen mit den Placenten oder jenen aus den Placenten ausgetretenen Tröpschen in Berührung kommen, nehmen auch sie den scharsen Geschmack an und übertragen denselben. wenn die Frucht geschüttelt wird, auch auf die Fruchtwand.

Die Darstellung des Capsaicins ist ziemlich umständlich; Verfasser erhielt aus den Placenten 0,9 Proz., was auf die Frucht berechnet 0,02 Proz. betragen würde. Die chemischen Eigenschaften des Capsaicins (dessen empirische Formel nach Flückiger C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> ist) sind noch wenig studiert, eine weitere Untersuchung wäre auch in Rücksicht auf die äußerst eigentümlichen physiologischen Wirkungen des Stoffes recht

erwünscht. (Pharm. Zeit. 34, p. 130.)

Hydrargyrum benzoicum oxydatum, das neueste Quecksilberpräparat, wird von Stukowenkow warm empfohlen zur Anwendung bei syphilitischen Krankheiten. Das benzoësaure Quecksilberoxyd entspricht der Formel  $\mathrm{Hg}(C_6\mathrm{H}_5\mathrm{COO})_2+\mathrm{H}_2\mathrm{O},$  enthält gegen 43,5 Proz. Quecksilber und wird dargestellt durch Wechselzersetzung von Alkalibenzoat mit einem Quecksilberoxydsalze. Es ist ein weißes, krystallinisches

Pulver, geruch- und geschmacklos, in reinem Wasser nur wenig löslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und in schwacher Kochsalzlösung (indem es mit Haloidsalzen leicht lösliche Doppelsalze bildet). Zu Urethralinjektionen dienen Lösungen von 1:1000 bis 2000, und zu Umschlägen bei syphilitischen Wunden Lösungen von 1:250 bis 500, denen immer eine dem Salze gleiche Menge Chlornatrium zugesetzt wird. Zu subcutanen Injektionen wird es in Verbindung mit Cocain angewendet: Hydrargyri benzoici 0,2 bis 0,3, Aquae dest. 40,0, Natrii chlorati 0,1, Cocaïni hydrochlor. 0,15. (Durch Pharm. Zeit. f. Rufsl. 28, p. 90.)

Kalium rhodanatum. Das Rhodankalium des Handels ist nicht selten mit Eisenoxydul verunreinigt, wodurch es natürlich für gewisse chemische Zwecke untauglich wird. Durch die Farbe verrät sich eine solche Verunreinigung des Präparates anfänglich nicht, erst bei längerer Aufbewahrung im Tageslichte oder nach häufigerem Öffnen des Gefäses färbt sich das Präparat allmählich kirschrot, indem das Eisenoxydul in Eisenoxyd übergeht. Um ein derartiges Rhodankalium vom Eisen zu befreien und für analytische Zwecke brauchbar zu machen, empfiehlt J. Kranzfeld, es in verdünntem Weingeist zu lösen, die Lösung mit einigen Tropfen Schwefelammonium zu versetzen, vom gebildeten Schwefeleisen abzufiltrieren, im Wasserbade einzuengen und zuletzt über Schwefelsäure zur Krystallisation zu bringen. (Pharm. Zeit. f. Rufsl. 28, p. 68.)

Neue Lanolinsalben. Ein Gemisch von  $2^{1/2}$  Teilen Lanolinum anhydricum mit 2 Teilen Sapo Kalinus Pharm. Germ. belegt E. Stern mit dem Namen Sapolanolin. Mit Ausnahme der Salicylsäure lassen sich alle übrigen Arzeneistoffe, wie Borsäure, Teer, weißer Präcipitat, Resorcin, damit mischen.

Ein weiteres Präparat, welches zur Fixierung von Arzeneistoffen auf der Haut ohne Verband dient, ist Lanolin-Wachspaste (Unguentum adhaesivum), von folgender Zusammensetzung:

Cerae flavae Lanolini anhydrici āā 40,0 Olei Olivarum 20.0.

Die Mischung, für welche Stern im Sommer Oleum benzeinatum verwendet, muß bis zum Erkalten gerührt werden und stellt dann eine Salbe von hellgelber Farbe und dickschmieriger Consistenz, ähnlich dem Klebwachs der Friseure, dar. Diesem Unguentum adhaesivum lassen sich die meisten Arzeneistoffe ohne Veränderung ihrer Konsistenz beimischen; bei Teerzusatz muß der Wachsgehalt etwas erhöht werden.

Für Lanolin-Injektionen verwendet Stern als Basis eine Mischung von Lanolinum anhydricum 25,0, Oleum Amygdalarum 75,0, welcher Salicylsäure (trocken) oder Zinksulfat (gelöst in wenig Wasser) und ähnliche Arzeneistoffe einverleibt werden können. (Therap. Monatsh. durch Pharm. Centralh.)

Zur Prüfung des Oleïns, welches früher als Material zur Herstellung des Emplastrum adhaesivum offizinell war und jetzt noch mancherlei Verwendung in den Apotheken findet, gibt H. Hager praktische Notizen. Ein gutes Oleïn des Handels muß gelblich, gelb, gelbrötlich oder gelbbräunlich sein; bei 20° ist es ölig fließend, bei 15° bildet es butterartige Bodensätze und bei 5° erstarrt es zu einer butterähnlichen Masse. Das spez. Gewicht schwankt bei 15 bis 20° zwischen 0,912 und 0,916. In 85 proz. Weingeist ist Oleïn in jedem Verhältnis löslich, während etwa beigemengtes Mineralöl und Harzöl, auch neutrale

Pflanzenöle oder Fette, darin völlig unlöslich sind. Mit Petrolbenzin ist es ebenfalls klar mischbar (Abwesenheit von Verseifungen und Wasseroder Spiritusgehalt), und mit dem anderthalb- bis zweifachen Volumen Ammoniakflüssigkeit gemischt, gibt es eine starre, gelatinöse Masse.

Zur quantitativen Bestimmung der Fettsäuren genügt es, das Oleïn (vorausgesetzt, daß dasselbe nicht etwa Ricinusöl beigemischt enthält) in einem tarierten Cylinderglase einige Male mit 85 proz. Weingeist auszuschütteln, die spirituöse Fettsäurelösung bei 80 bis 900 abzudampfen, den Rückstand zu wägen u. s. w. Der vom Weingeist ungelöst gelassene Teil wird zur Beseitigung des noch anhängenden Weingeistes im Wasserbade erhitzt und dann ebenfalls gewogen. Dieser Teil schließt entweder neutrale verseifbare Fette oder Öle und die etwa gegenwärtigen Mineralöle oder Harzöle ein und kann in der gewöhnlichen Weise (durch Verseifung etc.) weiter untersucht werden. (Pharm, Centralh, 30, p. 130.)

Zur Unterscheidung des Phenacetins vom Antifebrin (vergl. p. 124) gibt E. Ritsert folgende Reaktion an: Löst man Phenacetin in konzentrierter Schwefelsäure kalt auf und setzt von dieser Lösung einige Tropfen zu konzentrierter Salpetersäure, so entsteht ein citronengelber Farbstoff: Acetanilid dagegen bildet bei gleicher Behandlung nicht das gelbe Nitroderivat, sondern die Mischung bleibt farblos, bei sehr konzentrierten Lösungen mit schwach grünlichem Schimmer. Die Reaktion ist für Phenacetin so scharf, daß 2 Tropfen einer 0,5 proz. Lösung, also 0,0006 g in 1 ccm Salpetersäure, eine ganz deutliche citronengelbe Färbung hervorrufen. (Die "Pharm. Zeit." bemerkt zu dieser Angabe, daß die Reaktion als eine besonders scharfe bezw. charakteristische nicht anzusehen sein dürfte, da auch beim Antifebrin nach einiger Zeit eine gelbe Färbung auftritt.) (Pharm. Zeit. 34, p. 175.)

Podophyllin. Die Menge des Podophyllotoxin, welches nach Podwyssotski der wirksame Bestandteil des Podophyllins ist, kann in demselben nach A. Kremel in folgender Weise bestimmt werden: Circa 1 g von gepulvertem Podophyllin wird so lange kalt mit Chloroform behandelt, als letzteres davon etwas löst. Von dieser Chloroformlösung wird der größte Teil des Chloroforms abdestilliert und der Rest in die zwanzigfache Menge Petroläther eingegossen. Es scheidet sich hierbei das Podophyllotoxin aus, welches auf gewogenem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen wird; die Menge desselben schwankt bei den einzelnen Handelspräparaten zwischen 20 bis 30 Proz. (Pharm. Post 22, p.105.)

Radix Rhei. Infolge einer Mitteilung von Boni, wonach sich die europäischen Rhabarbersorten durch einen bedeutend niederen Aschengehalt von der chinesischen Wurzel unterscheiden sollten, hat A. Kremel, da dieser Umstand für die Untersuchung, namentlich des Rhabarberpulvers, von Wichtigkeit sein würde, eine Reihe von Proben Rhabarber verschiedenster Abstammung auf ihren Aschengehalt untersucht. Er hat gefunden, daß der Aschengehalt der verschiedenen Rheumsorten viel zu großen Schwankungen unterworfen ist (auch der der chinesischen Sorten schwankte zwischen 10 und 28 Proz.), als dafs daraus bestimmte Schlüsse über die Herkunft gezogen werden könnten. Ebensowenig zutreffend ist der Unterschied im Gehalte an kohlensaurem Kalk der Asche, welchen Boni gleichfalls für die europäischen Wurzeln bedeutend niedriger als für die chinesischen angiebt. (Pharm. Post 22, p. 105.)

Salbenkörper. Unguentum Hydrargyri cinereum. In einem "Salben und Salbenkörper" überschriebenen Artikel beschäftigte sich G. Grenet mit der schon viel diskutierten Frage (vergl. die nachstehenden Artikel), welchem Salbenkörper, der Paraffinsalbe oder dem Schweinefett

der Vorzug zu geben ist. Ein guter Salbenkörper soll folgende Haupteigenschaften besitzen: 1. er muß chemisch möglichst indifferent sein und bleiben; 2. er muß möglichst viel Wasser aufzunehmen im Stande sein; 3. die demselben inkorporierten Stoffe müssen möglichst leicht von der Haut resorbiert werden; und 4. er muß in allen Jahreszeiten die geeignete Konsistenz bewahren. Nach den Versuchen, die Verfasser nach den genannten vier Richtungen hin in eingehendster Weise angestellt hat, kommt derselbe zu dem Schlusse, dass die Paraffinsalbe hinsichtlich ihrer Befähigung zu Salbengrundlagen den Vergleich mit dem jetzt zu ihren Gunsten vernachlässigten Schweinefett nicht aushält und dass eine Rückkehr zu letzterem im Interesse der Therapie wie der Apotheker von der neuen Pharmakopöe ernstlich in Erwägung zu ziehen sein dürfte. Zwar wird die erste Anforderung, die völlige chemische Indifferenz, vom Schweinefette nicht bedingungslos erfüllt, dieser Mangel kann jedoch dadurch bedeutend herabgemindert werden, dass man dem Ausschmelzen des Fettes und der Aufbewahrung desselben größere Aufmerksamkeit, als es jetzt gewöhnlich geschieht, zuwendet. Sorgfältig im Dampfbade ausgeschmolzenes Schweinefett hält sich bei geeigneter Aufbewahrung monate-, ja jahrelang, ohne ranzig zu werden.

Das Lanolin hat Verfasser zur Bereitung des Unguentum Hydrargyri einereum sehr geeignet gefunden; er gibt folgende Vorschriften: 100 Teile Quecksilber werden mit 15 Teilen Lanolin (anhydricum), welches 20 Proz. Olivenöl zugemischt enthält, so lange verrieben, bis mit einer ca. fünffach vergrößernden Lupe Quecksilberkügelchen nicht mehr wahrgenommen werden können, und darauf mit einer wasserfreien, halb erkalteten Mischung von 115 Teilen Schweinefett und 70 Teilen Hammeltalg lege artis vermischt. Die Anfertigung von 1 kg Quecksilbersalbe nimmt bei Verwendung von wasserfreien Materialien nicht mehr als 1 bis 1½ Stunden in Anspruch. (Pharm. Centralh. 36, p. 127.)

Therapeutische Verwendbarkeit verschiedener Salbenkörper. L. Böhm, Assistent an der Tierarzeneischule in München, hat vergleichende Versuche mit Schweinefett, Paraffinsalbe, Glycerinsalbe und Lanolin ausgeführt, um festzustellen, bei welchen Salbengrundlagen in Salbenform applizierte starkwirkende Stoffe Allgemeinwirkung erzeugen (also ins Blut übergehen), bezw. lokale Wirkungen verursachen (besonders reizen). Als pharmakologisch wirksame Körper wurden angewendet: zur Prüfung der Allgemeinwirkung Strychninnitrat; zur Prüfung der Lokalwirkung Kantharidin und Veratrin.

Es ergaben sich hierbei im allgemeinen folgende Resultate: Schweinefett wird zwar leicht ranzig und wirkt dann reizend, aber bezüglich der Resorption der ihm beigemischten Medikamente gibt es, wenigstens mit Strychninnitrat, die günstigsten Resultate. Paraffinsalbe ist unveränderlich, reizt die Haut nicht und eignet sich zur Bereitung jeder Art von Salben, welche keine größere Menge Wasser enthalten sollen und bei welchen ein Übergang von Salbenbestandteilen ins Blut nicht gewünscht wird. Von Verletzungen aus können aber solche Salben sehr wohl resorbiert werden. Glycerinsalbe ist ebenfalls unveränderlich, auf Verletzungen reizend, eignet sich zur Bereitung wasserhaltiger Salben, deren Bestandteile bei andauerndem Einreiben wohl ins Blut übergehen können. Lanolin ist unveränderlich, begünstigt die Lokalwirkung der ihm beigemischten Arzeneikörper, erschwert aber den Übergang derselben ins Blut. Es eignet sich vorzüglich als Decksalbe. Die Ursache der relativ bedeutenden Lokalwirkung der Lanolinsalben ist nicht die Absorption von Wasser, sondern die Zähigkeit und Klebrigkeit des Präparats. (Durch Pharm. Centralh.)

Nachweis freier Salzsäure im Magen. A. Boas fand, dass bei Lösung einer geringen konzentrierten Salzsäure und darauf folgender Erhitzung bei Gegenwart von Rohrzucker eine schöne pfirsich- bis purpurrote Färbung eintritt, die beim Erkalten an Intensität noch zunimmt. Überschufs von Kalilauge verwandelt die Rotfärbung in ein gesättigtes Gelb. Ebenso wie Salzsäure verhalten sich auch Schwefel-, Salpeter- und Phosphorsäure. Nimmt man eine stark verdünnte Mineralsäure, so tritt die genannte Reaktion nicht mehr ein, wohl aber, wenn man wenige Tropfen derselben mit Resorcin und Rohrzucker im Schälchen langsam bis zum Trocknen eindampft. Man erhält dann einen schönen, zinnoberroten Spiegel, der bei längerem Stehen einen bräunlichen Farbenton annimmt. Organische Säuren, speziell Milch-, Butter- und Essigsäure,

sowie saure Eiweißsverbindungen geben die Reaktion nicht. Behufs Anwendung der Probe für Mageninhaltsuntersuchungen (vergl. Archiv Bd. 226, S. 34) werden in 100 ccm verdünntem Weingeist 5 g reines Resorcin und 3 g Zucker gelöst. Versetzt man 5 bis 6 Tropfen Mageninhalt oder noch weniger mit 2 bis 3 Tropfen der genannten Lösung und erhitzt über kleiner Flamme in einem Porzellanschälchen, so erhält man nach der vollständigen Verdampfung einen schönen rosa- bis zinnoberroten, der Phloroglucin-Vanillinreaktion (Archiv Bd. 226, S. 223) sehr ähnlichen Spiegel, der sich beim Erkalten allmählich verfärbt. Bei zu starkem Erhitzen kann die Reaktion undeutlich ausfallen. Auch kann man die Reaktion in der Weise ausführen, daß man einen Streifen Fließ-papier in salzsäurehaltigen Mageninhalt taucht, 1 bis 2 Tropfen der Resorcinzuckerlösung dazu tropft und langsam über kleiner Flamme erhitzt; man erhält dann zuerst einen violetten, bei weiterem Frhitzen ziegelroten, bei Ätherzusatz sich nicht entfärbenden Fleck. (Bresl. ürztl. G, H.Zeit., durch Pharm, Centralh.)

## Nahrungs-, Genussmittel, Gesundheitspslege.

Alkohol. C. Windisch erklärt die Unzufriedenheit der französischen Chemiker mit der Fuselölbestimmung nach der Methode von Röse aus dem ungenauen Arbeiten, indem der zu prüfende Alkohol nicht durch Destillation mit Kalilauge von den Extraktivstoffen befreit, nicht der von Herzfeld verbesserte Apparat angewendet, der Zusatz von Schwefelsäure zur schnelleren Trennung der Schichten unterlassen, das Destillat nicht genau auf das richtige spez. Gewicht gebracht und die Temperatur von 150 C. nicht genau eingehalten wird. (Durch Chem.-Zeit, 1888, Chem. Repert. p. 323.)

Butter. Ed. v. Raumer teilt seine Erfahrungen mit, welche er bei der Analyse von Butterfetten machte. Nach Ansicht des Verfassers liefert die Reichert-Meifsl'sche Methode die übereinstimmendsten Resultate. Die auch hierbei vorkommenden Differenzen führt Verfasser auf die zu lange stattfindende Einwirkung des überschüssigen Ätzkalis auf die Seife zurück, wodurch die Fettsäuren eine weitere Zersetzung erleiden, während der Alkohol bei der Verseifung keine Rolle spielt, wie auch die eindringende Kohlensäure nicht die flüchtigen Säuren vermehren kann. (Archiv f. Hyg. 1888, p. 407.)

Rudolf Sendtner weist die Angriffe verschiedener Forscher gegen die Brauchbarkeit der Reichert-Meifsl'schen Butterprüfungsmethode zurück und gibt folgende Beschreibung des von ihm angewendeten Verfahrens. 5 g des klar filtrierten und gut durchmischten Butterfettes werden mit einer Pipette in einen 300 bis 350 ccm fassenden Rundkolben gewogen und im Wasserbade geschmolzen. Hierzu läfst man 10 ccm

alkoholischer Kalilösung, 20 g KOII in 100 ccm Alkohol von 70° Tr. fließen. Unter zeitweiliger Bewegung des Kolbens läßt man den Alkohol größtenteils verdunsten, wonach dann nach ca. 7 Minuten Schaumbildung eintritt, die Verseifung zu Ende geht und die Seife zähflüssig wird. Zur völligen Verjagung des Alkohols bläst man von Zeit zu Zeit Luft ein unter gleichzeitiger schüttelnder Bewegung des Kolbens, was nach spätestens 25 Minuten bewerkstelligt ist. Man läßt dann sofort 100 ccm destilliertes Wasser aus einer Pipette zufließen und erwärmt einige Zeit mäßig, während der Kolbenhals lose bedeckt ist, bis die Seife völlig klar gelöst ist. Zu der ca. 50° warmen Lösung fügt man sofort 40 ccm Schwefelsäure, 1:10 verdünnt, und drei erbsengroße Bimsteinstücke, verbindet den Kolben mit einem 50 ccm langen Kühler und destilliert 110 ccm ab. Hiervon werden 100 ccm abfiltriert und nach Zusatz von 3 bis 4 Tropfen Phenolphtaleïnlösung mit ½ Baryt- oder Natronlauge bis zur bleibenden Rotfärbung titriert. Nach der Titration ist auf Schwefelsäure zu prüfen, welche, wenn vorhanden, quantitativ bestimmt werden muß und in Abrechnung gebracht wird.

Bei der Berechnung des Butterfettes korrigiert Verfasser die Meißl'sche Formel in  $B=3,736\ (n-0,7)$ . Wie Mansfeld es für unmöglich hält, nach der Wollny'schen Methode Unterschiede von 1 Proz. Butterfett in Margarine nachzuweisen, erklärt Verfasser dasselbe auch von der Meißl'schen Methode, worau jedoch nicht die Methode Schuld ist, sondern die eigentümlichen Entmischungsverhältnisse des Butterfettes und der verschiedene Gehalt an flüchtigen Fettsäuren der Butter je nach ihrer Herkunft. (Archiv f. Hyg. 1888, p. 424.)

Schweineschmalz. Über den Nachweis von Baumwollensamenöl im amerikanischen Schweineschmalz berichten W. Bishop und L. Ingé, daß die Bechi'sche Silbernitratreaktion energisch mit frischerem, weniger stark mit älterem Öle eintritt, während bei der Labiché'schen Reaktion mit Bleiacetat und Ammoniak das umgekehrte Verhältnis obwaltet. Auf die Erwärmung mit Schwefelsäure dagegen ist das Alter des Öls ohne Einfluß. Verfasser glauben, daß sich auf diese Methoden keine quantitative Bestimmung gründen lasse. (Durch Chem. Centr.-Bl. 1888, p. 1514.)

**Pfeffer.** J. N. Zeitler fand bei der Untersuchung von 10 Proben schwarzen Pfeffers folgende Resultate:

|                               | Minimum | Maximum | Mittel |
|-------------------------------|---------|---------|--------|
| Wasser                        | . 10.97 | 12.48   | 12,00  |
| Extrakt                       |         | 13,93   | 12,32  |
| Asche                         |         | 7,93    | 5,64   |
| In Salzsäure unlösliche Asche |         | 1,86    | 0,76   |
| In Salzsäure lösliche Asche.  | 2,75    | 25,35   | 11,80  |
| auf Asche berechnet.          |         |         |        |

(Durch Chem. Centr.-Bl. 1888, p. 1514.)

Essig. Zur quantitativen Bestimmung von freien Mineralsäuren im Essig, welche qualitativ mit Hilfe von Methylviolett nachgewiesen sind, verfährt A. Hilger in der Weise, daße er 20 ccm des fraglichen Essigs mittels Tüpfelung mit Normalkali neutralisiert, die neutrale Flüssigkeit bis auf den zehnten Teil eindampft, einige Tropfen Methylviolettlösung zusetzt, auf 3 bis 4 ccm mit Wasser verdünnt und heißs mit Normalschwefelsäure bis zum Farbenübergange von blau in grün versetzt. Die verbrauchte Normalschwefelsäure wird vom verbrauchten Normalkali abgezogen und der bleibende Rest an Normalkali auf die vorhandene Mineralsäure

324 Wein.

berechnet. Es kann auch in der Siedehitze am besten in einer Porzellanschale gearbeitet werden. (Archiv f. Hyg. 1888, p. 448.)

- Wein. Nach L. Weigert läßt sich der Nachweis von Salicylsäure im Wein in der Weise führen, dass man mindestens 50 ccm Wein mit einer gleichen Menge Chloroform durcheinandersließen läst. Von der im Scheidetrichter getrennten und filtrierten Chloroformschicht werden 30 ccm mit 10 ccm Eisenchloridlösung (1 g Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>: 100 ccm) geschüttelt. Der Zusatz von Salicylsäure zum Most ändert unter gewöhnlichen Bedingungen nicht den Gehalt an Glycerin im Weine. Um letzteren zu bestimmen, dampft Verfasser 100 ccm Wein im Wasserbade auf 3 bis 5 ccm ein, welche mit 3 bis 5 g gepulverten gelöschten Kalkes und 50 bis 80 ccm Alkohol von 90 bis 96 Proz. versetzt werden. Die Mischung wird einige Minuten gekocht und tiltriert, der zerriebene Rückstand mit 40 bis 50 ccm Alkohol abermals gekocht, filtriert und mit 50 bis 80 ccm Alkohol nachgewaschen. Die in einem Kölbchen von 250 ccm Inhalt vereinigten Flüssigkeiten werden im Wasserbade bis zur zähflüssigen Konsistenz verdampft, der Rückstand mit Ätheralkohol versetzt, nach der Klärung abgegossen bezw. filtriert und der Rückstand mit Ätheralkohol ausgewaschen. Diese Glycerinlösung wird im Wasserbade verdampft, im Trockenschrank bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen. Bei Süfsweinen werden 50 bis 100 ccm bis zur Syrupskonsistenz eingedampft, diese Flüssigkeit in ein Kölbchen gebracht und mit 100 ccm Alkohol von 96 Proz. versetzt. alkoholischen Lösung wird die anderthalbfache Menge Äther gesetzt, geschüttelt und die alkoholisch-ätherische Lösung nach dem Absetzen abgegossen. Der Rückstand wird nochmals mit Ätheralkohol ausgezogen. Diese Auszüge werden abdestilliert und der Rückstand wie oben erwähnt behandelt. (Durch Chem. Centralbl. 1888, p. 1511.)
- L. Rösler macht Angaben über die Weinkultur in der Herzegowina und Bosnien und teilt die Analysen von mehreren Most- und Weinsorten mit. (Durch Chem. Centralbl. 1888, p. 1518.)
- B. Haas hat den Bitterstoff aus bitter gewordenem Wein isoliert. Als Schutzmittel empfiehlt Verfasser das Pasteurisieren. Durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd, Braunstein, Kaliumpermanganat, sowie durch den Luftsauerstoff ist der bittere Geschmack zu beseitigen. (Durch Chem. Centralbl. 1888, p. 1518.)
- L. Weigert macht Angaben über den Stickstoffgehalt im Wein und Most, sowie über die Bestimmung desselben, sowohl des Gesamtstickstoffgehaltes, wie auch des in den einzelnen stickstoffhaltigen Bestandteilen befindlichen Stickstoffes. (Durch Chem. Centralbl. 1888. p. 1518.)

E. Pollak hat in diesem Herbste wiederum Mostproben aus denselben Lagen wie die im vorigen Jahre untersuchten, worin er Salpetersäure nachgewiesen hatte, geprüft. Er konnte jetzt die Abwesenheit von Salpetersäure konstatieren, woraus der Schluß gezogen wird, daß dieselbe nur durch Zufall aus den Bütten hineingelangt ist. (Chem. Zeit.

1888, p. 1623.)

Georg Baumert bestätigt das Vorkommen der Borsäure als normalen Bestandteil aller Weine. Verfasser hat nicht nur Bor in allen von ihm untersuchten Weinen deutscher, französischer oder spanischer Herkunft nachweisen können, sondern hat auch mit stets positivem Resultate in Teilen des Weinstocks, wie Blättern, Ranken, Rebholz, Weinbeeren und Traubenstielen, aus verschiedenen Gegenden die Curcumareaktion erhalten. Verfasser führt an, dass M. Ripper und P. Soltsin die gleichen Beobachtungen, letzterer auch beim wilden Wein (Ampelopsis quinquefolia) gemacht haben, und macht auf die Wichtigkeit dieser Thatsache

für die Weinindustrie und den Weinhandel aufmerksam, da ja nach den gegenwärtigen Normen für die Beurteilung des Weines die Borsäure zu den Bestandteilen gehört, welche Naturweinen nicht eigen sind. (Ber. d. d. chem. Ges. 1888, p. 3290.)

Safran. G. Kuntze und A. Hilger liefern einen Beitrag zur Kenntnis des Safrans und dessen Verfälschungen. Der Aschengehalt darf höchstens 8 Proz. betragen, der Feuchtigkeitsgehalt keine allzu großen Schwankungen zeigen: bei 30 angeführten Sorten betrug letzterer 9 bis 14,4 Proz. Die Asche ist besonders reich an Phosphorsäure; so wurde gefunden 8,35 Proz. in Wasser lösliche und 5,18 Proz. in Säuren lösliche Phosphorsäure, insgesamt 13,53 Proz. gegen ca. 2 Proz. Phosphorsäure in den Blüten von Carthamus tinctorius und 0,37 Proz. in den Die Feststellung des ätherischen sowie des Blüten von Calendula. alkoholischen Extraktes führte zu keinem brauchbaren Resultate. Wäscht man 1 bis 2 dg Safran auf einem Filter mit ca. 500 ccm siedendem Wasser aus, so muß ein farbloses Gewebe zurückbleiben. Wird die Farbstofflösung langsam in einer Porzellanschale verdunstet, so bleibt ein gleichmäßiger, tiefgelber Rückstand ohne irgendwelche vorherige Ausscheidung, was auf fremde Farbstoffe, Teerfarben etc., hindeuten würde. Streut man ferner auf einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure etwas Safranpulver, so tritt eine charakteristische Blaufärbung ein, welche bald in Braun übergeht. Sind noch andere Farbstoffe vorhanden, so ist die zunächst auftretende Färbung nicht tiefblau. Die Überführung des Crocins mittels Säuren in Crocetin und Wägung des letzteren ist unsicher, weil größere Mengen siedenden Wassers stets Crocetin zu lösen vermögen. Von großer Wichtigkeit ist selbstredend die mikroskopische Prüfung des Safrans, wie namentlich des Pulvers, da die Verfälschungen sehr mannigfacher Art sind. So fanden Verfasser, dass von 60 Proben Safrappulver nur 5 Proben rein waren. (Archiv f. Hug. 1888, p. 468.)

Wassergas. G. Lunge macht an der Hand zweier Abhandlungen von Dr. Abbot in Boston, sowie von Sedgwick und Nichols, Professoren am Massachusetts Institute of Technologie, Angaben über die Gesundheitsschädlichkeit und Gefährlichkeit des eingeatmeten Wassergases. Verfassers schon früher gestellte Forderung, dem geruchlosen Wassergase durch Beimischung eines stark riechenden Körpers einen bleibenden Geruch mitzuteilen, wird in Amerika dadurch erfüllt, dass das Wassergas durch große Mengen von starkriechenden Zersetzungsprodukten schwerer Petroleumöle leuchtend gemacht wird. Aus den angeführten Analysen von Kohlengas und Wassergas ist ersichtlich, daß letzteres weit größere Mengen von Kohlenoxyd, im Durchschnitt 27,46 Proz., enthält, als das Kohlengas, welches im Durchschnitt 5,53 Proz. enthält. Angestellte Versuche mit Tieren, welche in Zimmern sich befanden, deren Luft mit Kohlengas bezw. Wassergas in verschiedenen Mengenverhältnissen gemischt war, ergaben eine weit größere Schädlichkeit bei letzteren. Aus der Abhandlung Abbot's ist ersichtlich, daß weit mehr Unglücksfälle durch Einatmen von Wassergas als von Kohlengas herbeigeführt worden sind. Zum Schluss wiederholt Verfasser seine Forderung, dass, bevor an eine Zuführung von Wassergas in städtischen Röhrennetzen an Privatabnehmer gedacht werden kann, der Beweis geliefert werden sollte, daß diesem Gase mindesten ein fünfmal so starker bleibender Geruch als dem gewöhnlichen Leuchtgase erteilt worden ist. (Zeitschr. f. angew. Chemie 1888, p. 664.)

Luft. Zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft mit Hilfe eines neuen Apparates nach Lunge und Zeckendorf verfährt man in der Weise, dass man durch eine mit einer Marke = 10 ccm versehene Flasche, welche 10 ccm einer ½500-Normal-Natriumcarbonatlösung, in der 2 g Phenolphtalein im Liter gelöst sind, mit Hilfe einer Kautschukbirne so lange Luft presst, bis nach jedesmaligem kräftigen Schütteln die Rotfärbung verschwindet. (Die gefärbte Natriumcarbonatlösung wird am besten derartig hergestellt, dass man eine Lösung von 5,3 g reinem wasserfreien Natriumcarbonat mit 1 g Phenolphtalein zum Liter aufgelöst vorrätig hält, wovon zum jedesmaligen Gebrauche 2 ccm auf 100 ccm verdünnt werden.) Da aber nicht der ganze Kohlensäuregehalt der Luft von dem Natriumearbonat, welches dabei in Natriumbicarbonat übergeht, absorbiert wird, haben Lunge und Zeckendorf, indem sie nach der Pettenkofer'schen Methode Gegenversuche angestellt haben, die nachfolgende Tabelle konstruiert, um aus der Zahl der Birnenfüllungen den Kohlensäuregehalt zu finden. Diese Tabelle hat aber nur Gültigkeit für einen Apparat von gleichen Größenverhältnissen, bei gleicher Temperatur und gleichem Barometerstand, doch rufen letztere beiden Punkte nur unwesentliche Schwankungen hervor.

| Zahl der Füllungen<br>der Kautschukbirne | Prozent CO <sub>2</sub> | Zahl der Füllungen<br>der Kautschukbirne | Prozent CO <sub>2</sub> |
|--|-------------------------|--|-------------------------|
| 2  | 0,3                     | 16                                       | 0,071                   |
| 3  | 0,25                    | 17                                       | 0,069                   |
| 4  | 0,21                    | 18                                       | 0,066                   |
| 5  | 0,18                    | 19                                       | 0,064                   |
| 6  | 0,155                   | 20                                       | 0,062                   |
| 7  | 0,135                   | 22                                       | 0,058                   |
| 8  | 0,115                   | 24                                       | 0,054                   |
| 9  | 0,100                   | 26                                       | 0,051                   |
| 10                                       | 0,09                    | 28                                       | 0,049                   |
| 11                                       | 0,087                   | 30                                       | 0,048                   |
| 12                                       | 0,083                   | 35                                       | 0,042                   |
| 13                                       | 0,08                    | 40                                       | 0,038                   |
| 14                                       | 0,077                   | 48                                       | 0,030                   |

(Durch Pharm. Centralh. 1888, p, 575.)

Bakteriologisches. Nach Janowski finden sich Bakterien bereits bei der Bildung des Schnees in diesem, der größere Teil wird jedoch vom Schnee während des Fallens mitgerissen, so daß eine ähnliche Reinigung der Luft wie durch den Regen stattfindet.

Schmelk glaubt, daß das konstante Vorkommen eines Bazillus welcher während seines Wachstums einen fluorescierenden grünen Farbstoff bildet, in Verbindung stehe mit der grünen Farbe des Gletscherwassers. (Durch Pharm. Centralh. 1888, p. 602.)

Hugo Bernheim ist es gelungen, Reinkulturen von Kokken und Bazillen zu erhalten, welche aus dem Innern von Mais- und Getreide-körnern sowie aus Hülsen- und Knollenfrüchten stammen. Im trockenen ungekeimten Korn waren nur Kokken sichtbar, während Verfasser annimmt, dafs die bei der Keimung auftretenden Bazillen aus den vorhandenen Sporen erwachsen. Bei der Keimung auf sterilisiertem Nährboden vermehren sich die Bakterien sehr stark, wobei sie auch in der vorher von ihnen völlig freien Kleberschicht auftreten. Er vermutet daraus, dafs die Bakterien bei der Diastasebildung aus dem Kleber thätig sind, worin er dadurch bestärkt wird, dafs die Bakterien fähig sind, in Reinkultur

auf Kleber Diastase zu bilden. Bei weiter vorgeschrittener Keimung verlassen die Bakterien das Korn und wandern in den Boden. Zum Teil fand Verfasser sehon im grünen Korn Bakterien. Der häutigste in Körnern und Hülsenfrüchten auftretende Bazillus ist der überall in der Ackererde sich vorfindende Bacillus mycoides, welcher nach Verfassers Versuchen im Pflanzengewebe von unten nach oben wandert. Ob aber dieser Bazillus durch die Wurzeln eintritt, konnte nicht festgestellt werden. (Durch Chem.-Zeit. 1888, p. 1321.)

Wasser. H. Schreib hat weitere Versuche angestellt, welche Methode der Abwasserreinigung günstigere Resultate erzielt, und zieht aus angeführten Analysen den Schlufs, daß der Zusatz von anderen Chemikalien, wie Kieselpräparat, Wasserglas, Aluminiumsulfat, Eisenvitriol und Magnesiumsulfat, außer Kalk keinen günstigeren Reinigungseffekt erzielte, als bei der Behandlung mit Kalk allein. Bei der Klärung der Abwasser kommt es darauf an, in der Flüssigkeit einen Niederschlag zu erzeugen, welcher beim Zusammenballen die suspendierten Teile einwickelt und mit niederreifst. Da nun aber häufig das zu reinigende Wasser schon solche Salze enthält, welche mit Kalk Niederschläge erzeugen, andererseits aber auch in dem Kalk des Handels viele Stoffe. wie Eisen, Kieselsäure, Thonerde etc., vorhanden sind, so erfüllt der Kalk ohne weiteren Zusatz völlig seinen Zweck. Auch wird durch solche Zusätze die Schnelligkeit der Ausfällung nicht vergrößert. Eine große Menge des überschüssigen Kalkes kann nur dann schädlich sein durch Töten der Fische oder durch sich ausscheidenden kohlensauren Kalk, wenn die Menge des Abwassers im Verhältnis zum Flusslauf eine große ist, nicht aber dadurch, daß der Kalk durch seine Abscheidung als kohlensaurer Kalk organische Stoffe frei macht und niederschlägt. großer Überschufs von Kalk ist schon seiner Kosten wegen zu vermeiden, dagegen notwendig, wenn, wie häufig von den Behörden gefordert wird, ein blankes Aussehen und längere Haltbarkeit des gereinigten Abwassers verlangt wird. Nach Ansicht des Verfassers sollte der Ablauf eines Abwassers gestattet sein, wenn es auch noch eine Opalisierung zeigt, wobei immer noch zu berücksichtigen ist, welche Verdünnung es im Flusse erfährt. (Chem.-Zeit. 1889, p. 17 u. 30.)

Klas Linroth berichtet über das Resultat seiner Untersuchungen in Stockholm, dessen Wasserleitungswasser abhängig ist von dem Wechsel der Strömungen in dem Wassersystem, ob und inwiefern die Infektionsstoffe gewisser Krankheiten, wie Typhus und Diarrhöekrankheiten, durch Trinkwasser verbreitet werden können. Verfasser fafst das Ergebnis in folgendem zusammen: Obgleich Kloakeninhalt aus Stockholm auf Umwegen und in sehr verdünntem Zustande bis an die Quelle der Wasserleitung gelangen kann, ist doch keine Verbreitung von Infektionskrankheiten hierdurch erfolgt. Im Gegenteil hat sowohl die allgemeine Sterblichkeit, als auch besonders die durch Abdominaltyphus verursachte Mortalität mehr und mehr abgenommen, und zwar Schritt für Schritt mit der Ausdehnung des Wasserleitungs- und Kloakennetzes über größere Teile der Stadt. Die von Stockholm auf diesem Gebiete geholte Erfahrung ist demnach einerseits eine schöne Bestätigung der vorteilhaften Wirkung in sanitärer Hinsicht von Wasserleitung und Kanalisation, andererseits aber auch eine Einsprache gegen die moderne Trinkwassertheorie. (Archiv f. Hygiene 1889, p. 1.)

Wein. W. Fresenius schlägt vor, um bei zuckerreichen Weinen aus der Asche die Phosphorsäure zu bestimmen, zunächst den Zucker

zu entfernen, weil anderenfalls bei der Veraschung ein Verlust an Phosporsäure stattfinden könne. Entweder wird der Zucker durch Schmelzen mit Soda und Salpeter oder durch Vergährenlassen unter Zusatz von nur wenigen Hefepilzen zerstört. Letztere Methode ist, wenn es die Zeit erlaubt, vorzuziehen, weil bei der Verpuffung sich die Schmelze sehr aufbläht. Verfasser macht weiter darauf aufmerksam, daß, wenn ein konzentrierter Süßswein von 20 Proz. Zuckergehalt nicht mindestens 4 Proz. zuckerfreien Extraktrest und 0,04 Proz. Phosphorsäure ergibt, nicht bloß auf einen Zusatz von Rohrzucker geschlossen zu werden braucht, sondern daß derartige Süßsweine auch hergestellt werden können, indem dem Moste, welcher kaum zu gären anfängt, soviel Alkohol zugefügt wird, daß er nicht weiter gären kann. Welcher von beiden Fällen vorliegt, kann nur durch die Glycerinbestimmung konstatiert werden. (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1889, p. 67.)

E. Borgmann und W. Fresenius geben Analysen reiner Sherryweine, bei denen besonders der hohe Gehalt an Schwefelsäure auffällt, welcher schwankte von 2,534 bis 8,814 g neutralem Kaliumsulfat pro Liter. Dieser Umstand rührt her von dem allgemein gebräuchlichen Gypsen, namentlich der besseren Sorten. Das Gypsen erhöht auch den Gehalt an Kalium und damit auch die Gesamtmenge der Mineralstoffe. Als Grund hierfür führen Verfasser an, daß durch den Zusatz des Gypses nicht nur der Weinstein, welcher in den Wein hineingelangen würde, sondern auch die übrigen in den Trestern zurückbleibenden Kaliumverbindungen in leicht lösliches Kaliumsulfat umgesetzt werden, welches in den Traubensaft übergeht. (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1889, p. 71.)

Bier. Um Saccharin im Bier nachzuweisen, wird nach A. H. Aller dasselbe auf ein Drittel eingedampft und mit Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten bitter schmeckende Rückstand wird mit Soda und Salpeter geschmolzen; ist nun Saccharin im Bier vorhanden gewesen, so ist die Schmelze schwefelsäurehaltig, was im anderen Falle sich nicht ergibt. (Durch Zeitschr. f. analyt. Chemie, p. 117.)

Milch. J. N. Zeitler führt die Analysen von 57 urkundlich abgemoikenen Milchproben an, welche im wesentlichen nach denselben Methoden im Cannstatter Untersuchungsamt untersucht wurden, wie Klinger sie im Stuttgarter Untersuchungsamt auwendet. Als Grenzwerte wurden folgende Zahlen gefunden:

 Spez. Gewicht der ganzen Milch
 1,0275
 bis 1,034

 Spez. Gewicht der entrahmten Milch
 1,0293
 1,0358

 Fett durch Ausschütteln
 2,42
 4,97 Proz.

 Trockensubstanz
 10,52
 13,98
 760 mg

 Asche in 100 ccm Milch
 567 mg
 760 mg
 760 mg

 Phosphorsäure in 100 ccm Milch
 152
 7245
 745

Die Niedrigstwerte dieser Zahlen liegen bei den meisten Zahlen niedriger als die von Klinger ermittelten. So fand letzterer unter 89 Stallproben 11,6 Proz. als niedrigsten Trockensubstanzgehalt, während Verfasser unter 57 Proben 13 fand, welche weniger als 11,6 Proz. enthielten. In Cannstatt wird im allgemeinen Milch beanstandet, welche weniger als 29° wiegt, blau aussieht und sonstige verdächtige Merkmale zeigt. Doch werden auch ab und an von Milch, welche normal wiegt und nicht besonders auffallend aussieht, Proben entnommen, um die Händler, welche durch Zusatz von Wasser, von Wasser und abgerahmter Milch u. s. w. auf 29° stellen, abzuschrecken. Bei Händlern, welche ihre Milch von einer größeren Anzahl Produzenten beziehen, wird so verfahren, daß sich zwei Polizeibeamte in die Wohnung des Händlers

begeben, dort die Milch in Empfang nehmen und von den verdächtigen Proben ½ Liter zurückhalten, während die Lieferanten sich nicht entfernen dürfen, so daß die Nachfolgenden nicht gewarnt werden können. Am folgenden Tage können dann Stallproben genommen werden. (Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, p. 13.)

Essiggurken. M. Wesener fand bei der Untersuchung von Essiggurken, nach deren Genuss ein Kind erkrankt war, einen Gehalt von 0,0036 Proz. CuO, auf Trockensubstanz berechnet 0,058 Proz. Die Gurken besassen eine unnatürliche hellgrüne Farbe, wie auch eine andere im Handel besindliche Sorte, in der gleichfalls deutliche Spuren von Kupfer nachgewiesen wurden. (Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, p. 121.)

Kaffeesurrogat. E. Fricke hat sogenannten Kongokaffee, bestehend aus einem gerösteten, gröblich gemahlenen Pulver vom Aussehen des gebrannten Kaffeemehles, untersucht. Ein daraus bereiteter Aufgufs zeigte zwar den brenzlichen Geruch des Kaffeeaufgusses, besafs jedoch einen ausserst herben, adstringierenden Geschmack. Coffeïn konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

|                           | wasserfrei ber |
|---------------------------|----------------|
| Wasser 4,22               | _              |
| Rohprotein 27,06          | 28,25          |
| Fett 1,19                 | 1,24           |
| Holzfaser 19,28           | 20,29          |
| Gerbsäure 0,63            |                |
| Zucker und Dextrin . 3,25 | 3,39           |
| Stärke etc 39,74          | 41,49          |
| Asche 4,63                | 4,83           |

Später eingesandte Bohnen ergaben, dass dieses Surrogat hergestellt wird aus Bohnen einer Phaseolusart von der Größe unserer Perlbohne von glänzend schwarzer Farbe mit weißem Nabelfleck. (Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, p. 121.)

Luft. G. Lunge und Zeckendorf machen bei ihrer Methode zur minimetrischen Bestimmung der Luftkohlensäure die Berichtigung, daßs das Phenolphtalein nicht in alkoholischer Lösung zur Normalsodalösung zugesetzt werden darf, wenn diese nicht zur sofortigen Anwendung gelangt. Wird die Lösung längere Zeit aufbewahrt, so erhält man viel zu hohe Resultate, veranlaßt durch allmählich eintretende Wechselwirkung des Alkalis, Alkohols und des Phenolphtaleins. Man muß das Phenolphtalein unter Erwärmen in der konzentrierten Sodalösung auflösen. Das zur Verdünnung dieser Lösung verwendete destillierte Wasser ist durch Auskochen vorher von Kohlensäure zu befreien. (Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, p. 12.)

Butter. Nach B. Röse werden mit Hilfe einer Pipette etwa 12,5 g des ausgeschmolzenen, vom Bodensatze abgegossenen und klar filtrierten Fettes in einem tarierten Maßkolben gewogen. Hierzu fügt man, nachdem das Fett wieder geschmolzen ist, mit Hilfe einer Pipette 50 ccm einer doppelt-normalen alkoholischen Kalilösung unter stetem Umschwenken. Die Kalilösung muß mit möglichst absolutem Alkohol bereitet sein, da schon bei 0,5 Proz. Wasser die Verseifung bedeutend verlangsamt wird. Nach circa 5 Minuten läßst man die zur Zersetzung der Seife erforderliche Schwefelsäuremenge zufließen. Nach vollständiger Zersetzung verdünnt man mit Wasser soweit, daßs noch 10 ccm bis zur Marke fehlen. Nach dem Abkühlen fügt man 5 ccm Alkohol zu, füllt mit Wasser zur Marke

auf und setzt noch eine dem Gewicht des angewendeten Fettes gleichkommende Wassermenge zu. Nach dem Durchschütteln filtriert man durch ein trockenes doppeltes Faltenfilter 250 ccm ab, welche mittels  $^{1}$ /<sub>10</sub>-Normal-Kalilauge titriert werden. Von dieser Zahl wird die beim blinden Versuch unter gleichen Verhältnissen ermittelte Menge, welche den Überschufs an Schwefelsäure darstellt, abgezogen. (Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, p. 30.)

Schweinefett. A. Bay ard und J. Waldbauer teilen ihre Erfahrungen mit über den Nachweis einer Verfälschung von amerikanischem Schweineschmalz mit Baumwollsamenöl. Nach Ansicht der Verfasser gibt sowohl die Bechi-Hehner'sche Silbernitratprobe wie auch die Labiche'sche Methode mit Bleiacetat und Ammoniak Aufschlufs über eine vorliegende Verfälschung. Die Maumene'sche Reaktion, beruhend auf Temperaturerhöhung beim Vermischen mit konzentrierter Schwefelsäure, ist als Hilfsmethode zum qualitativen Nachweis anwendbar, dagegen unbrauchbar zur quantitativen Bestimmung. Gute Resultate gibt hier die Hübl'sche Jodadditionsmethode. Verfasser fanden als Jodzahl für unverfälschtes amerikanisches Schmalz 61 und 62, für Baumwollsamenöl 105,3 und 111, welche Zahlen mit den von E. Williams und E. W. T. Jones gefundenen nahezu übereinstimmen. Selbstausgelassenes Schmalz verbrauchte 56 Proz. Jod. Der Gehalt an Baumwollsamenöl kann nach der von Jones angegebenen Formel 100 (absorb. Jod - 60) berechnet werden, worin 45 die Differenz zwischen der Jodzahl des Baumwollsamenöls (105) und der des amerikanischen Schweinefettes (60) ist. Auch diese Methode ist jedoch unbrauch-

zwischen der Jodzahl des Baumwollsamenöls (105) und der des amerikanischen Schweinefettes (60) ist. Auch diese Methode ist jedoch unbrauchbar, wenn dem Schmalz Rindsstearin zugesetzt ist, dessen Jodzahl 21 ist, so dafs trotz der Verfälschung Zahlen gefunden werden können, welche nicht viel höher sind als die Jodzahl des Schmalzes. Von 42 vom Verfasser untersuchten Proben erwiesen sich 34 als verfälscht, indem der Jodverbrauch schwankte zwischen 67 und 84 Proz., was 19 bis 53 Proz. Baumwollsamenöl ergibt. (Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, p. 119.) J. B.

#### Vom Auslande.

Quecksilberchlorid als therapeutisches und prophylaktisches Mittel gegen asiatische Cholera. A. Yvert hat als Arzt eines Expeditionscorps in Tonkin Gelegenheit gehabt, eine große Anzahl Cholerakranker zu behandeln und zu beobachten. Die Durchnittssterblichkeit betrug daselbst wie in Europa 66 Proz. 45 Erkrankte wurden mit Sublimat behandelt und denselben pro die 0,02 bis 0,04 g Sublimat verabreicht. Es starben davon 9 Erkrankte, die Sterblichkeit wurde also von 66 Proz. auf 20 Proz. herabgesetzt. Dieser Erfolg veranlaßte den Verfasser, dieses Mittel als Prophylakticum bei einer Anzahl von Leuten anzuwenden, die sich im Anfangsstadium der Krankheit befanden und von denen die Krankheit schon ein Opfer gefordert hatte. Bei keinem der mit Sublimat behandelten Kranken kam die Cholera zum Ansbruch. (Ac. d. sc. 107, p. 695. 1888, d. Journ. de Pharm. et de Chim. 1889, T. XIX, p. 40.)

Über Einschließung von Gasen bei der Elektrolyse von Kupfersulfat teilt A. Soret einige Beobachtungen mit. Bei der Elektrolyse sehr verdünnter Lösungen scheiden sich bekanntlich im allgemeinen braune bis braunschwarze Niederschläge ab, die Kupferhydrat enthalten können, während sich aus genügend konzentrierten oder gesättigten Lösungen, wie sie in der Galvanoplastik verwendet werden, metallisch glänzende Niederschläge abscheiden und eine Bildung von Kupferhydrat

nicht heobachtet werden kann. Indessen sind letztere Niederschläge mehr oder weniger hämmerbar, manchmal in hohem Maße brüchig und verlieren dann diese Eigenschaft nicht, auch wenn sie auf hohe Temperaturen erhitzt werden. Die Hämmerbarkeit des Metalls und damit sein industrieller Wert hängt von den Temperaturverhältnissen und dem Säuregrad des Elektrolyten ab. Lenz hat die Anwesenheit von Gasen (hauptsächlich Wasserstoff) im elektrolytischen Kupfer konstatiert und deren Mengen durch Analyse eines sehr brüchigen Niederschlags zu 4,4 Volumprozent bestimmt. Soret hat nun Versuche über die Veränderlichkeit der Menge dieser Gase und deren Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften der Niederschläge angestellt und kam dabei zu folgenden Resultaten:

Das durch Elektrolyse niedergeschlagene Kupfer enthält immer eine gewisse Menge von Gasen, vorzugsweise Wasserstoff, etwas Kohlensäure und sehr wenig, oft auch gar kein Kohlenoxyd.

Die Gasmengen stehen in einem gewissen Verhältnis zu den oben genannten Temperaturverhältnissen und dem Säuregrade, die ihrerseits die Hämmerbarkeit des abgeschiedenen Metalls beeinflussen.

Die Mengenverhältnisse der eingeschlossenen Gase sind veränderlich, die von Lenz zu 4,4 Volumprozenten angegebene Zahl bezieht sich blofs auf einen speziellen Fall. In allen Fällen hat sich das eingeschlossene Gas mit dem Metalle nicht zu einer Verbindung vereinigt. (Journ. de Pharm. et de Chim. 1889, T. XIX, p. 37.)

Über die in England einheimischen Abarten von Valeriana officinalis berichtet Mr. W. H. Beeby in "The Journ. of Botany", Nov. Die unter den Namen Val. Mikanii und Val. sambucifolia beschriebenen Pflanzen sollen als verschiedene Species betrachtet werden. Er hat dieselben nebeneinander kultiviert und deren Verschiedenheiten in Art des Wachstums, der Farbe, Größe und Form der Blätter, der Blütezeit, Frucht und des Aromas beobachtet.

Die auf trockenem Boden in oder nahe bei Wäldern wachsende Val. Mikanii ist stärker im Geruch und wird von Katzen begierig aufgesucht, während die in feuchteren Gegenden häufig vorkommende Val. sambucifolia von Katzen nicht berührt wird. Letztere ist die in England gewöhnlich vorkommende Pflanze.

Ein charakteristischer Unterschied der nicht in Blüte stehenden Pflanzen besteht darin, daß die Wurzelblätter von Val. Mikanii platt auf der Erde ausgebreitet sind, während diejenigen von Val. sambucifolia aufrecht oder doch halb aufrecht stehen. (Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 962, p. 428.)

Euphorbia pilulifera, eine einjährige, krautartige, in tropischen Gegenden in Gärten und an Straßen häufig vorkommende Pflanze, findet daselbst als Abkochung oder in Form eines Fluidextraktes bei Asthma und Bronchitis ausgedehnte Anwendung. Die in frischem Zustande zerquetschten Blätter werden bei Schlangenbissen auf die Wunde gelegt und sollen nicht nur den Schmerz lindern, sondern auch das Gift der Wunde entziehen und dieselbe zur Heilung bringen. Eine Prise des getrockneten Pulvers der Blätter innerlich genommen vermehrt die Herzthätigkeit und erregt die durch das Gift gesunkene Lebenskraft.

Eine Analyse der Droge wurde von James Hicks Bunting in dem chemischen Laboratorium des Philadelphia College of Pharmacie ausgeführt und ergab als Bestandteile: vegetabilisches Wachs, Caoutchouc, Chlorophyll, Harz, Gerbstoff, Zucker und andere Kohlenhydrate, Schleimund Eiweisstoffe, Calciumoxalat und andere Salze. (Amer. Journ. of Pharm. Vol. 60 No. 11, p. 552.)

J. Sch.

G. M. Beringer berichtet über eine Verfälschung des Insektenpulvers mit dem ungarischen Gänseblümchen. Mehrere Ballen von letzterem kamen unter der Bezeichnung "Insektenpulverblüten" nach Newyork. Bei oberflächlicher Besichtigung gleichen dieselben in Größe und allgemeinem Habitus den dalmatinischen Insektenpulverblüten. Das ungarische Gänseblümchen unterscheidet sich von den echten Pyrethrumblüten durch die orangegelben Scheibenblüten, durch ein auffallend dunkles Receptaculum und durch Abwesenheit von Behaarung und Pappus. Der Geruch ist weniger scharf als bei den echten Insektenpulverblüten und ähnelt dem der Matricaria. Das Pulver ist etwas dunkler als das echte dalmatinische und übt auf Fliegen keine insekticide Wirkung aus.

Die chemische Untersuchung ergab folgende Resultate:

| Extraktionsmittel: | Blüten von<br>Chrysanthemum<br>cinerariaefolium:<br>Proz. | Blüten<br>der ungarischen<br>Gänseblume:<br>Proz. |
|--------------------|---|---|
| Petroleumäther     | 2.49  | 3.37  |
| Äther              | 2,85  | 2,68  |
| Alkohol            | 6,57  | 9,45  |
| Wasser             | 16,70   | 13,43   |
| Asche              | 6,50  | 9,30  |

(Amer. Journ. of Pharm. No. 1, Jan. 1889.)

Die Blätter von Magnolia glauca L. untersuchte W. F. Rawlins. Die Untersuchungen ließen kein krystallisierbares Prinzip entdecken: doch erhielt R. bei Destillation der Droge mit Wasser ein ätherisches Öl von schöner grüner Farbe, welches dem Anis und Fenchel ähnlich, jedoch angenehmer als diese beiden roch.

Maisch sagt am Schlusse der Arbeit von R., daß es wohl wenig allgemein bekannt ist, daß die Blätter von Magnolia glauca an Stelle unzerstörbarer Tinte zum Zeichnen von Wäsche etc. gut verwertet werden können. Man legt ein Blatt auf den zu zeichnenden Gegenstand und schreibt mit einer stumpfen Nadel auf das Blatt die gewünschten Buchstaben. Dieselben erscheinen dann auf der untergelegten Wäsche mit anfänglich grau-grüner Farbe, die successive dunkler wird und durch Waschen nicht entfernt werden kann. (Amer. Journ. of Pharm. No. 1. Jan. 1889.)

Unter dem Titel "Some Indian Food plants" haben wir kürzlich als erste Sheperdia argentea besprochen und kommen heute zu der ebenfalls von H. Trimble studierten Lewisia rediviva Pursh. Dieses interessante Glied der Familie der Portulacaceen, von den Eingeborenen Nordkaliforniens "Spathum", von den Indianern Nordoregons "Chita", von den Weißen aber im Felsengebirge "Bitterwurzel" genannt, blüht im Mai, Juni und Juli und findet sich durch den südlichen Teil von Washington, Oregon, Idaho, Westmontana, Nordkalifornien, Nevada, Utah, Westwyoming und Nordarizona. Die Eingeborenen verwenden die Wurzel, welche ein weißes mehliges Mark besitzt, als Nahrungsmittel, indem sie daraus mit anderen Stoffen eine Suppe bereiten. Die Haupt-

bestandteile sind Stärke, Gummi und Schleim. - Zucker und Gerbstoff wurden nicht aufgefunden.

Die von H. Trimble ausgeführte Analyse ergab folgende Resultate:

| Fett, Harz und Wachs |      |    |  |  | 4,98   |   |
|----------------------|------|----|--|--|--------|---|
| Gummi und Schleim .  |      |    |  |  |        |   |
| Albuminoide          |      |    |  |  |        |   |
| Stärke               |      |    |  |  | 8,57   |   |
| Feuchtigkeit         |      |    |  |  |        |   |
| Asche                |      |    |  |  |        |   |
| Holzfaser etc        |      |    |  |  | 53,37  |   |
|                      |      |    |  |  | 100,00 | _ |
|                      | <br> | ١. |  |  | ,      | ~ |

(Americ. Journ. of Pharm. No. 1, Jan. 1889.)

L. R.

#### C. Bücherschau.

Universalpharmakopöe von Dr. Bruno Hirsch. Göttingen, Van-

denhoeck u. Ruprecht's Verlag, 1888.

Rüstig schreitet jetzt dieses Lieferungswerk vorwärts, mit raschen Schritten seinem Ende zueilend. Die heute vorliegende Doppellieferung 5 und 6 geht schon bis zu Rhizoma Iridis, so dass die Fertigstellung des Ganzen vor Jahresende gesichert erscheint, vielleicht sogar schon erheblich früher ermöglicht wird. Über den reichen Inhalt des neuesten Heftes gibt die Thatsache Aufschlufs, daß dasselbe gegen 400 einzelne Artikel behandelt, mit der Nummer 2729 abschließend. Äußerst wertvoll sind die jeder einzelnen Gattung von Arzeneiformen vorausgeschickten allgemeinen Abschnitte, worin vergleichende Besprechungen der Darstellungsregeln und interessante Zusammenstellungen der verschiedensten Art geboten werden. So ist dieses in der jüngsten Lieferung der Fall bei Pilulae und Pulveres, an deren allgemeiner Besprechung sich bei letzterem eine Tabelle anschließt, worin die Bestimmungen von 4 Pharmakopöen über Herstellungsweise und Feinheitsgrad einer großen Anzahl von meist vegetabilischen Pulvern übersichtlich vorgeführt werden. Besonders bei Neuherausgabe von Pharmakopöen wird diese Universalpharmakopöe große Dienste leisten können und wohl noch in späten Tagen zu Rate gezogen werden.

System der Elemente. Zusammengestellt von Lothar Meyer und Karl Seubert. Verlag von Breitkopf u. Härtel in Leipzig.

Die beiden hervorragenden Forscher geben — in vier einzelne, zum Zusammensetzen bestimmte Teile zerlegt — eine mächtige, etwa 3 qm große Tafel, welche die Elemente, nach dem periodischen System geordnet und mit den Atomgewichtszahlen versehen, enthält. Vorzüglicher Druck ermöglicht, bei einer Höhe der Zahlen wie der Anfangsbuchstaben von 25 mm, daß die Tabelle in den letzten Sitzreihen der größten Hörsäle bequem gelesen werden kann.

Geseke. Dr. Jehn.

Tabelle zur gasvolumetrischen Bestimmung der Kohlensäure von Dr. A. Baumann. Verlag der M. Rieger'schen Universitäts-Buchhandlung. München 1889.

Die auf starkem Papier gedruckte Tabelle läst sich verwenden bei allen Analysen, welche die Umrechnung eines bestimmten Volumens Kohlendioxyd auf Gewicht verlangen. So z. B. bei der Bestimmung der Kohlensäure in der Pottasche, in Kalksteinen, in der Knochenkohle etc. mittels der bekannten Apparate von Scheibler, Dieterich u. a. m., bei der Bestimmung des Kohlenstoffes in organischen Verbindungen nach dem Versahren von Schlösing, sowie bei der Bestimmung des Kohlenstoffes im Eisen nach Wiborgh. Die Tabelle gibt an das Gewicht eines Cubikcentimeters CO<sub>2</sub> in Milligrammen für einen Barometerstand von 700 bis 770 mm und für eine Temperatur von 10 bis 25°.

Von demselben Verfasser und aus demselben Verlage liegt ferner in gleichem Formate vor: Tabelle zur Berechnung der Salpetersäure aus dem gefundenen Volumen des Stickoxydes. Die sicherste und am meisten verwendbare Bestimmung der Salpetersäure durch ihre Zersetzung und Abscheidung als Stickoxyd leidet unter der sehr umständlichen Berechnung der Salpetersäure aus dem gemessenen Volumen Stickoxyd. Auch hier tritt die Tabelle des Verfassers, welche die Gewichte der einem Cubikcentimeter NO entsprechenden Menge  $N_2O_5$  in Milligramm für einen Barometerstand von 700 bis 770 mm und einer Temperatur von 10 bis 25° angibt, als bequemes Hilfsmittel für das Laboratorium ein.

Endlich sei noch einer dritten Tabelle Baumann's Erwähnung geschehen. Die **Tabelle zur gasvolumetrischen Bestimmung des Stickstoffes** soll ihre Verwendung finden bei all den Analysen, welche die Umrechnung eines bestimmten Volumens Stickstoff — gemessen bei einem Barometerstand von 700 bis 770 mm und einer Temperatur von 10 bis 250 — auf Gewicht erfordern.

Die Tabellen, welche zum Preise von je 0,60 Mk. käuflich und zum Aufziehen auf Papptafeln geeignet sind, werden sich als sehr bequeme

Hilfsmittel zweifellos rasch einführen.

Geseke. Dr. Jehn.

Von der Anthropologie, mit Berücksichtigung der Urgeschichte des Menschen allgemein fasslich dargestellt von Dr. Moritz Alsberg -Stuttgart, Verlag von Otto Weisert — ist mit den Lieferungen 4 bis 11 Fortsetzung und Schluß erfolgt. In der 4. Lieferung erklärt Verfasser die unter dem Namen der Eiszeiten bekannten klimatischen Schwankungen, wie sie auf unserem Erdteil während der Diluvialzeiten sich geltend gemacht, und erwähnt eine Reihe von Thatsachen, aus denen zu schließen, daß der vorgeschichtliche Mensch vor der Eiszeit gelebt hat. Das nächste Kapitel handelt von der Existenz desselben während der Tertiärzeit und dem hohen Alter des Menschengeschlechts, begründet durch die Jahrtausende umfassende Diluvialperiode. Auf Grund verschiedener in Frankreich und anderwärts gemachten Funde und im Hinblick auf die Ergebnisse zahlreicher Beobachtungen wird dies als wahrscheinlich hingestellt. In Kapitel IX wird über die ersten Kulturfortschritte des Menschengeschlechts, in erster Linie zunächst über die Entwickelung der menschlichen Sprache berichtet. Dieser Prozefs, ausgehend von den primitivsten Formen der gegenseitigen Verständigung, die wir bei höheren Tieren beobachten, bis zur artikulierten Lautsprache und weiter alle Stadien hindurch ist sicher ein äußerst langsamer und allmählicher gewesen. Hieran schließt sich die Erzeugung des Feuers. In anziehender Weise schildert Verfasser die wohlthätige Macht und den hervorragenden Einfluss desselben auf die fortschreitende Kultur und die Segnungen, welche sich indirekt aus dem Gebrauche ergeben haben. In den nachfolgenden Kapiteln wird dann das Werkzeug und seine Bedeutung für die Periodeneinteilung der vorgeschichtlichen Zeit besprochen, eine Charakteristik der älteren — paläolithischen Periode — und der jüngeren neolithischen - Steinzeit gegeben, an die sich dann einige Bemerkungen über die Beziehungen zur vorgeschichtlichen Metallkultur anknüpfen. Das XIII. Kapitel handelt von den Küchenabfallhaufen in Dänemark, die insofern für die Kenntnis vorgeschichtlicher Zustände von besonderem Interesse sind, als sie als Rückstände der Mahlzeiten einen sicheren Schlufs nicht nur auf die Ernährung der derzeitigen Bewohner, sondern auch wegen der in ihnen mit aufgefundenen Gerätschaften auf den derzeitigen Kulturzustand gestatten. In den folgenden Kapiteln werden dann die jüngeren Fundstätten in Nord- und Mitteldeutschland, die berühmten Pahlbauten der Schweiz besprochen, die für die Anthropologie von hoher Bedeutung sind. Eine gleich eingehende Betrachtung wird weiter der Metallzeit (Bronze- und Eisenkultur), den vorgeschichtlichen Grabstätten und Monumenten, den Verteidigungswerken und befestigten Wohnstätten des vorgeschichtlichen Menschen zu Teil. Im Anschlufs wird hier auf die großsartigen Entdeckungen Dr. H. Schliemann's und die sich aus denselben ergebenden Folgerungen hingewiesen. Den Abschluß dieser Epoche bildet die Thonbildekunst.

Während in diesen Kapiteln aus den Betrachtungen der in den prähistorischen Fundstätten hinterlassenen Waffen, Geräten, Begräbnisund Wohnungsstätten die Kulturfortschritte des vorgeschichtlichen Menschen veranschaulicht werden, bringen die folgenden Aufschlüsse über die religiösen Anschauungen, über Sitten und Gewohnheiten desselben, über Bewaffnung, Kleidung, Viehzucht und Ackerbau, Kunstfertigkeiten (Textilindustrie), Handel und Schiffahrt. Im letzten Kapitel wird noch die Frage nach der Abstammung der Völker, welche in vorgeschichtlicher Zeit unseren Erdteil bewohnt, erörtert. In der Schlußbetrachtung tritt Verfasser noch der Behauptung, daß die Darwin'sche Lehre von der Entwickelung der organischen Welt durch Anpassung (der Kampf ums Dasein), auf der ja die anthropologische Forschung beruht, den Prinzipien der Ethik wie den religiösen Grundsätzen widerspreche, kräftig entgegen. Ein vollständiges Register ist beigegeben, zahlreiche, treffliche Karten

und Holzschnitte erläutern den Text.

Eine gemeinfassliche, dabei spannende und fesselnde Darstellung, große Reichhaltigkeit des Stoffes gereichen dem Buche zur Empfehlung. Möge dasselbe im gebildeten Publikum eine freundliche Aufnahme und weite Verbreitung finden.

Bertram.

Die elektrischen Erscheinungen der Atmosphäre, von Gaston Planté. Mit 50 in den Text gedruckten Holzschnitten. Autorisierte deutsche Ausgabe besorgt von Dr. Ignaz G. Wallentin, k. k. Professor in Wien. Halle i. S., Druck und Verlag von W. Knapp. 1889.

in Wien. Halle i. S., Druck und Verlag von W. Knapp. 1889.

In abgeschlossenen Kapiteln werden zunächst von den wichtigeren elektrischen Erscheinungen die nachstehenden eingehend erörtert. Das erste handelt von den Kugelblitzen. In demselben werden die Versuche besprochen, durch welche es ermöglicht wird, mittels elektrischer Ströme von hoher Spannung den Kugelblitzen ähnliche Erscheinungen hervorzurufen, und die hierzu verwendeten Apparate beschrieben. Weiter folgt eine Erklärung dieser Blitze und eine Erörterung aller bei denselben in Erscheinung tretenden Momente, die durch eine größere Zahl beigefügter Holzschnitte erheblich unterstützt wird. Das zweite Kapitel hat den Hagel und die elektrischen Erscheinungen, welche die Hagelgewitter begleiten, zum Gegenstande. Die Entstehung wird erklärt durch das Zusammenfrieren des zerstäubten und durch die elektrischen Ladungen

verdampften Wassers der Wolken in den hohen und kalten Regionen der Atmosphäre. In den folgenden Kapiteln wird über Tromben und Cyklonen, über Polarlichter berichtet und werden Erklärungen über verschiedene bei Gewittern beobachtete Erscheinungen gegeben. Im Anhange — p. 89 bis 142 — berichtet Verfasser über eine Reihe von Beobachtungen, die zu den in den einzelnen Kapiteln besprochenen in näherer Beziehung stehen. Der Übersetzer des französischen Originals hat dem deutschen Leserpublikum die hochwichtigen Forschungen Planté's leichter zugänglich zu machen und weiter zu verbreiten beabsichtigt.

Bertram.

Jahrbuch der Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1889. III. Jahrgang, II. Teil. 1889. Unter Mitwirkung hervorragender Fachmänner herausgegeben von Dr. Joseph Maria Eder, k. k. Professor und Leiter der k. k. Lehranstalt für Photographie in Wien. 1889. Verlag von W. Knapp, Halle a. S.

Auf p. 3 bis 317 finden wir eine Reihe von Originalbeiträgen, die sich auf alles erstrecken, was zur Photographie in irgend welcher Beziehung steht und für dieselbe von Bedeutung ist. P. 318 bis 463 werden die Fortschritte besprochen, welche dieselbe in den Jahren 1887 und 1888 zu verzeichnen hat. Die letzten Seiten bringen eine Aufzählung der in Österreich-Ungarn auf die Photographie bezüglichen erteilten Patente, ein Autoren- und Sachregister, ein Litteraturverzeichnis und als Anhang Anzeigen und Offerten.

Beigegeben ist eine Mappe mit 50 artistischen Tafeln.

Alle, die sich mit photographischen Aufnahmen beschäftigen, sich für diese Kunst näher interessieren, werden in dem Jahrbuche sicher einen zuverlässigen Ratgeber und in den meisten Fällen erwünschte Auskunft finden.

Das heimische Naturleben im Kreislaufe des Jahres. Ein Jahrbuch der Natur. Unter Mitwirkung hervorragender Fachgelehrten und Kenner. Von Dr. Karl Rufs. Verlag von Rob. Oppenheim. Berlin. In

12 Lieferungen à 0.80 Mk.

Unter obigem Titel hat der durch seine volkstümlichen naturwissenschaftlichen Schriften rühmlichst bekannte Verfasser in einem neuen Unternehmen sich die Aufgabe gestellt, den Naturfreunden aus allen Berufsklassen, namentlich den Lehrern auf dem Lande, vom gesamten heimischen Naturleben verläßliche Kunde zu geben. Das Jahrbuch erscheint in monatlichen Lieferungen, Monatsbildern. In dem ersten Teile schildert Verfasser in anregender, lebendiger Sprache nicht nur alle den laufenden Monat besonders charakterisierenden Naturerscheinungen und Vorgänge, es werden auch bezüglich der in demselben an uns herantretenden Aufgaben und Arbeiten allgemeine praktische Winke erteilt. Im zweiten Teile werden alle Erscheinungen im Tier- und Pflanzenleben, die sich im betreffenden Monate vollziehen, in getrennten Kapiteln behandelt — Tier- und Vogelkunde, Gärtnerei, Forstwirtschaft, Himmelskunde etc. — und zuverlässige, bewährte Anweisungen für etwa auszuführende wirtschaftliche Arbeiten beigefügt.

Dem Verfasser stehen bei dem neuen Unternehmen außer seiner eigenen, reichen Erfahrung bewährte Kräfte zur Seite. Dasselbe ist für weitere Kreise, für die ganze gebildete Laienwelt berechnet. Möge es die erhoffte Aufnahme finden und eine gedeihliche Wirksamkeit entfalten.

Bertram. Jena, im März.

## Wo herrscht Keuchhusten?

Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert

Dr. Schmidt-Achert, Apotheker

in Edenkoben.



Extr. Filicis Ph. G. II.

Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders,

Blankenburg a/Harz. [11]

## Pharmaceutischer Verlag

VOI

### Dr. phil. Glässner H. Hotops's Nachfolger.

CASSEL.

# Signaturen

zum **Aufkleben** auf Gefässe (Papierschilder).

# **11.** vermehrte und verbesserte Auflage.

1 vollständiges Exemplar, einschliesslich der Nachträge an neuen Mitteln, Maximaldosen-Tabelle, Tab. B und C, Reag., Solut. und Nrn. etwa 2300 Schilder . . . . 15,— M. Schild. für Tab. B u. C . . 3,— ,,

", ", C allein . 2,50 , ", ", B allein . 1,— ,

", "Reag. u. Solut. all. 1,— ",
", ", Solut. allein . . . — ,50 ",

Nummern 1—500 allein . . —,50

## Generalkataloge

(Haupt-Verzeichnisse)

für Apotheken und Drogenhandlungen.

8. Auflage. 5 Mark.

# Dialytisches Injections - Ergotin,

schmerzlos.

Bad Neuenahr: E. Bombelon. Würzburg: L. Oberhäuser. Augsburg: A. Hornstein. München: M. Hiendlmaier.

Wien: C. Haubner.

Strassburg, Els.: Henn & Kittler.

Berlin: C. Kaufmann. Basel: A. Huber.

Dresden: Gebr. Stresemann.

Freiburg, Baden: E. Kopp.

#### [3] Einwickelpapiere,

eleg. Farben, 5 Ko. frei 165. Oberwesel a. Rh. Fr. Reusch.

Rhein- und Moselweine,

eigenes Wachstum.

Neuer Verlag von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Das

## Natürliche System der Elemente.

Nach den zuverlässigsten Atomgewichtswerten zusammengestellt von

#### Lothar Meyer und Karl Seubert.

Steindrucktafel in Umschlag. Preis 1 Mark 50 Pf.

Diese Tafel, eine Ergänzung der in gleichem Verlage früher erschienenen Tafel der Atomgewichte der Elemente in alphabetischer Anordnung, ist, auf einen drehbaren Cylinder aufgezogen, besonders geeignet, die Herleitung des natürlichen Systems zu veranschaulichen. Flach aufgezogen kann sie im Hörsaale durch ihre Übersichtlichkeit bei den Vorträgen über anorganische Chemie als systematischer Leitfaden dienen. [12]

# Botanisier [13] -Büchsen, -Mappen, -Stöcke, -Spaten,

Lupen, Pflanzenpressen

jeder Art, Gitterpressen 46 3, zum Umhg. 464,50. Ill. Preisverzeichnis fr.

Friedr. Ganzenmüller in Nürnberg.

#### Kreosot aus Buchenholzteer Ph. G. II. Guajakol, absolut rein, Spez. Gewicht 1,117 bei 15° Cels.





Marke: Hartmann & Hauers.

Zu beziehen durch die Medizinal-Drogisten Deutschlands.

# Prof. Sommerbrodt's Kreosotcapseln

Engros.

gegen Lungentuberkulose empfohlen,

Export.

sowie

Capsulae gelatinosae elasticae et durae

un

Perles gelatineuses

empfiehlt

Berliner Capsules-Fabrik,

Berlin C., Spandauerstr. 76.

Älteste deutsche Capsules-Fabrik, gegründet 1835.

Ausstellungen 1888: Melbourne — Barcelona — Brüssel.



Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Soeben erschien:

# Ausführliches Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie

bearbeitet von

Dr. Ernst Schmidt,

o. Professor der pharmaceutischen Chemie und Director des pharmaceutisch-chemischen Instituts der Universität Marburg.

II. Band. Organische Chemie. Zweite vermehrte Auflage. Mit Holzstichen. gr. 8. geh. 1. Abtheilung. Preis 13 Mark.



# ARCHIV DER PHARMACIE.

#### Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XVI. Jahrgang, Bd. 227, Hft. S. (3. Reihe, Bd. 27, Hft. 8.)

#### Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin. Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

# Inhalt:

| A. Oligi  | патп   | Hotelingen.  | Seite |
|---|--------|--|-------|
| Arbeiten der Pharmakopöe-Ko<br>Vereins  | mmis   | sion des Deutschen Apotheker-  | 337   |
| В. М  | onat   | sbericht.  |       |
|   | Seite  |  | Seite |
| L. Gattermann u. G. Wich-   |        | M. Freund, Meconin   | 371   |
| mann, Über Aldehydblau. G. Luff, Nitrooxyzimtsäuren Br. Lachowicz, Über den Säurecharakter der Salze der schweren Metalle | 366    | H. V. Frost, Über Kondensation von Benzylcyanid und seinen Substitutionsprodukten    |       |
| A. Voswinkel, Paradiäthyl-  | 268    | nis der Kohlehydrate im  |       |
| benzol  | 300    | normalen Harn  | 372   |
| Oxydation des Milchzuckers<br>Emil Fischer und Jos.<br>Hirschberger, Über Man-  | 368    | Dr. H. Keller, Über den Einflufs des Äthylalkohols auf den Stoffwechsel des Menschen | 373   |
| Prof. J. W. Gunning, Verbesserung der Kjeldahl'schen  | 369    | Dr. Victor Lehmann, Über die Chinäthonsäure Dr. Ph. Limbourg, Über die               | 373   |
| Methode der Stickstoff-<br>bestimmung   | 360    | antiseptische Wirkung der<br>Gallensäuren  | 27.1  |
| L. van Itallie, Salicylsaures   |        | Dr. Georg Salomon, Die   | 014   |
| Zink  | 369    | physiologischen Wirkungen des Paraxanthins Dr. H. Záhor, Über die densi-             | 375   |
| tionen :  | 369    | metrische Bestimmung des   |       |
| R. Hirsch, Diphenoläther und  |        | Eiweißes im Harn   | 376   |
| Dinitrodiphenoläther Liebermann und Giesel,   | 370    | Dr. August Herrmann,<br>Über die Haycraft'sche Me-                                   |       |
| Zur Kenntnis der Neben-<br>alkaloide des Cocains  | 370 -1 | thode der Harnsäurebestim-   | 377   |
| L. Gattermann, Einwirkung   | 310    | Dr. Carl Amthor, Über den  | 011   |
| von Schwefel auf die Toluidine  | 371    | Saccharomyces apiculatus   | 377   |

|   | Feite   |   | Seite |
|---|---------|---|-------|
| Eugen Gilson, Beiträge zur<br>Kenntnis des Lecithins<br>Prof. Dr. Severin Jolin, Über<br>die Säuren der Schweinegalle<br>John Sjögvist, Eine neue |         | Dr. Mohn, Augenblickliche<br>Heilung des Keuchhustens.<br>Gegen das lästige Jucken bei<br>Hämorrhoidalaffektionen und<br>Pruritus ani, Pruritus senelis | 382   |
| Methode, freie Salzsäure im   |         | etc   |       |
| Mageninhalte quantitativ zu   | 970     | Injektion Brou  |       |
| bestimmen   | 379     | Zahnschmerzbalsam<br>Laborde und Duquesnel,   |       |
| Huminsubstanzen. ihre Ent-  |         | Méco-Narceïn  | 382   |
| stehung und Eigenschaften .   | 380     | Dr.G. Bardet, Stärkungsmittel   |       |
| Prof. Dr. Rumpf, Uber das   | 901     | für den Haarboden   |       |
| W. Elborne, Jambulsamen   | 201     | A. Yvert, Quecksilberchlorid als therapeutisches und pro-   |       |
| gegen Diabetes  | 381     |   |       |
| J. Ehring, Bismuthum salicyli-  |         | phylaktisches Mittel gegen<br>asiatische Cholera  | 382   |
| cum in der Kinderheilkunde  | 381     |   |       |
|   |         |   |       |
| C. B  | üch     | erschau.  |       |
|   | Spite ! |   | Soite |

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2-3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band, - Ladenpreis für den Jahrgang 18 %.

Köhler's Medizinalptlanzen von

Atti della terza riunione d'Igie-

Amoniak

nisti Italiani, tenuta nell' Ot-

tobre 1888 in Bologna . . . . 383

## Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oler deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des "Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

## von PONCET Glashütten-Werke

Proceedings of the American

meeting . . . .

Pharmaceutical Association

at the thirty-sixth annual

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

## Fabrik und Lager

sämtlicher Gefäße u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

#### Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäße.

pezialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.
Preisverzeichnisse gratis und franko.

## ARCHIV DER PHARMACIE.

27. Band, 8. Heft.

### A. Originalmitteilungen.

### Arbeiten der Pharmakopöe-Kommission des Deutschen Apotheker-Vereins.

#### Aquae destillatae.

Destillierte Wässer.

Die destillierten Wässer sollen den Geruch und den eigentümlichen Geschmack der flüchtigen Bestandteile derjenigen Substanzen haben, aus welchen sie bereitet sind.

Zum Zwecke der Dispensation sind die auf mittlere Temperatur gebrachten und kräftig umgeschüttelten Wässer durch Filtration vom nicht gelösten ätherischen Öle zu befreien.

Schleimige und gefärbte Wässer sind zu verwerfen.

 $\operatorname{Mit}$  Schwefelwasserstoffwasser vermischt, dürfen sie keine Veränderung erleiden.

Da manche destillierte Wässer, wie das Fenchelwasser, in der Kälte ihr gelöstes ätherisches Öl mehr oder minder vollständig auskrystallisieren lassen, so ist es zweckmäßig, eine allgemeine Bestimmung aufzunehmen, die Wässer vor der Filtration auf Zimmertemperatur zu bringen und kräftig umzuschütteln. Ein höheres Erwärmen würde zwar noch mehr ätherisches Öl in Lösung führen, aber bei der Abkühlung sich zum Teil wieder ausscheiden und das bereits filtrierte Wasser abermals unklar machen.

#### Aqua Amygdalarum amararum.

Bittermandelwasser.

| Dieses wird in einer geräumigen Destillierblase, welche am zweck-                |
|--|
| mäßigsten so eingerichtet ist, daß die in einem Dampferzeuger ent-               |
| wickelten Wasserdämpfe hindurchstreichen können, mit                             |
| Achtzig Teilen gewöhnlichen Wassers 80   |
| gut gemischt,  |
| Ein Teil Weingeist   |
| zugefügt und die Mischung gut verschlossen zwölf Stunden lang stehen             |
| gelassen. Hierauf werden vorsichtig bei sorgfältiger Abkühlung                   |
| Elf Teile  |
| in eine Vorlage abdestilliert, welche  |
| Einen Teil Weingeist   |
| enthält.   |
| Das Destillat wird auf seinen Gehalt an Cyanwasserstoff geprüft                  |
| und mit so viel von einer Mischung aus   |
| Einem Teile Weingeist  |
| und  |
| Fünf Teilen Wasser   |
| verdünnt, dass in tausend Teilen ein Teil Cyanwasserstoff enthalten ist.         |
| 27,0 g Bittermandelwasser werden mit 54 g Wasser verdünnt, darauf                |
| mit breiförmigem Magnesiahydrat bis zur Undurchsichtigkeit versetzt und          |
| einige Tropfen Kaliumchromatlösung hinzugefügt. Hierauf lasse man so             |
| lange $\mathbf{Z}$ ehntelnormal-Silberlösung zufließen, bis die bei jedesmaligem |
| Zusatz entstehende rote Färbung von Silberchromat beim Umrühren                  |

Das Bittermandelwasser sei klar oder fast klar und rieche stark nach blausäurehaltigem Bittermandelöl. Der Geruch nach Bittermandelöl muß auch nach Wegnahme der Blausäure vermittelst Silbernitrats verbleiben.

eben nicht mehr verschwindet. Die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Silberlösung, durch 10 dividiert, gibt den Gehalt an Cyan-

10 g Bittermandelwasser, mit 1 ccm Zehntelnormal-Silberlösung und einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, müssen ein Filtrat geben, welches durch Silbernitrat nicht sofort verändert wird.

Vorsichtig aufzubewahren.

wasserstoff in 1000 Teilen des Wassers an.

Für Aqua Lauro-Cerasi ist Aqua Amygdalarum amararum zu dispensieren.

Maximale Einzelgabe 2,0.

Maximale Tagesgabe 8,0.

Beim Bittermandelwasser wurde bisher eine Prüfung auf den Gehalt an freier, d. i. nicht an Benzaldehyd gebundener, Cyanwasserstoffsäure vermifst. Letztere ist ursprünglich vollständig an das Bittermandelöl gebunden; es spaltet sich jedoch schon bei der Destillation eine kleine Menge derselben ab, was bei sorgloser Auf bewahrung weiter schreitet. Ein gut beschaffenes Bittermandelwasser besitzt höchstens den vierten Teil der vorhandenen Blausäure im freien Zustande. Um auch dem längere Zeit gelagerten Wasser gerecht zu werden, wurde diese Zahl noch um etwas erhöht, so daß auf 10 ccm des Wassers 1 ccm Silbernitratlösung hinreichend sein muß, um die vorhandene freie Blausäure auszufällen. Auf diesem Wege wird nun nicht allein die richtige Beschaffenheit eines vorschriftsmäßig gewonnenen Bittermandelwassers erkundet, sondern auch gefunden, ob das Wasser nicht etwa durch Zumischung von Blausäure und Benzaldehyd dargestellt oder durch Zusatz von Chloriden in seinem Gehalte scheinbar richtiggestellt worden ist.

Von einem Zeitintervalle zwischen dem Zusatze des Magnesiahydrats und der Titration wurde Abstand genommen, da die Differenzen, die man hierdurch erzielt haben wollte, sich bei vielfachen Versuchen nicht einstellten, vielmehr die Ergebnisse der Analyse genau dieselben waren, ob man das mit dem Magnesiahydrat vermischte Wasser stehen liefs oder ob man die Titration sofort vornahm. Die Abspaltung der Blausäure vom Benzaldehyd scheint in der That nicht durch die Magnesia allein hervorgerufen zu werden, sondern durch dieselbe im Verein mit dem Silbernitrat.

Die Umänderung des Wortlautes zu Ende des Abschnitts der Gehaltsbestimmung ist eine rein redaktionelle. Da in der Pharm. Germ. II zuvor, wie dies auch meistens geschieht, ausgesprochen worden, daß das Bittermandelwasser in 1000 Teilen 1 Teil Blausäure enthalten soll, mußte auch bei der Feststellung des Gehaltes hierauf Rücksicht genommen und nicht von Prozenten gesprochen werden. Außerdem ist es wohl einfacher und vielen klarer, eine Zahl durch 10 zu dividieren, als sie mit 0,01 zu multiplizieren.

#### Aqua Aurantii Florum.

Orangenblütenwasser.

Klare oder schwach opalisierende, farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch nach Orangenblüten.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

#### Aqua Calcariae.

Kalkwasser.

|            |           |       | _     |      |    |   |   |   |    |    |      |   |     |      |
|------------|-----------|-------|-------|------|----|---|---|---|----|----|------|---|-----|------|
| ,          | Ein Teil  | gebra | nnter | Kall | k  |   |   |   |    |    |      |   |     | 1    |
| wird mit   |           |       |       |      |    |   |   |   |    |    |      |   |     |      |
|            | Vier Tei  | len W | asser |      | ٠, | • |   | • |    |    |      |   | • , | 4    |
| gelöscht u | ind unter | Umr   | ühren | mit  |    |   | : |   | 1. | f. | i ti | ; |     | 1,34 |
|            | Fünfzig ' |       |       |      |    |   |   |   |    |    |      |   |     |      |
|            |           |       |       |      |    |   |   |   |    |    |      | 2 | 2*  |      |

gemischt. Nach einigen Stunden gießt man die Flüssigkeit fort und vermischt den Bodensatz nochmals mit

Fünfzig Teilen Wasser . . . . . . . . . . . . . . . 50

Zum Gebrauche wird die Flüssigkeit klar abgegossen.

Eine klare, farblose Flüssigkeit von stark alkalischer Reaktion.

100 ccm Kalkwasser sollen *nicht weniger als 4,0 ccm* Normalsalzsäure zur Neutralisation bedürfen.

Durch die Hinzufügung des Satzes: "Zum Gebrauche wird die Flüssigkeit klar abgegossen" ist kein neues Moment hinzugebracht, sondern nur die Vorschrift redaktionell ergänzt oder vielmehr zum Abschlusse geführt worden.

Bei der Prüfung des Kalkwassers fordert Pharm. Germ. II, daß 100 ccm desselben, mit 3,5 bis 4,0 ccm Normalsalzsäure gemicht, keine saure Flüssigkeit geben dürfen. Abgesehen davon, daß doch nur eine einzige Zahl Minimalzahl sein kann, empfiehlt sich die vorgeschlagene Fassung, da 100 ccm eines bei mittlerer Temperatur gesättigten Kalkwassers immerhin 4,5 ccm Normalsalzsäure zur Sättigung bedürfen. Die Forderung, daß hierzu 4,0 ccm der Normalsäure nötig seien, kann als keine zu scharfe betrachtet werden.

#### Aqua carbolisata.

Carbolwasser.

|    | Eine Lösung von                                |
|----|--|
|    | Drei Teilen Carbolsäure                        |
| in |  |
|    | Siebenundneunzig Teilen Wasser 9               |
|    | Klare, nach Carbolsäure riechende Flüssigkeit. |

Nachdem die Pharmakopöe-Kommission die Aufnahme des absoluten Phenols empfohlen und sich für die Streichung des Artikels: "verflüssigte Carbolsäure" ausgesprochen, mußste sie hier die Vorschrift der Pharm. Germ. II zum Carbolwasser entsprechend umgestalten.

Obwohl eine Trennung des Carbolwassers, wie auch des Bleiwassers, von den dem innerlichen Gebrauche dienenden destillierten Wässern vielen angezeigt erscheint, konnte sich doch die Kommission aus naheliegender praktischer Erwägung nicht dahin einigen, für diese Handverkaufsmittel die Aufbewahrung im Separandenschranke zu fordern. Sie räumlich von den destillierten Wässern getrennt zu halten, ist ja einem jeden Apotheker unbenommen.

#### Aqua chlorata.

Chlorwasser.

Klare, gelbgrüne, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit von erstickendem Geruche, welche blaues Lackmuspapier sofort bleicht, in 1000 Teilen mindestens 4 Teile Chlor enthaltend.

Werden 35,5~g~(ccm) Chlorwasser in eine mit Stärkelösung versetzte wässerige Lösung von 1,5~g Kaliumjodid eingegossen, so müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 40~ccm Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Eine Prüfung des Chlorwassers auf einen größeren Gehalt an Salzsäure kann als eine zu weitgehende Forderung aus theoretischen wie praktischen Gründen nicht empfohlen werden.

Wie bei der Gehaltsbestimmung der Säuren, des Chlorkalkes, der Eisenpräparate u. a. wurde auch hier die Äquivalentzahl des chemischen Körpers zur Prüfung benutzt, um aus der Zahl der verbrauchten Kubikcentimeter der volumetrischen Flüssigkeit in einfachster Rechnung den Gehalt zu ersehen. Verwendet man 35,5 g resp. ccm Chlorwasser, so werden bei einem Gehalte desselben an 4 pro Mille Chlor genau 40 ccm Natriumthiosulfat verbraucht. Man findet dann in jedem Falle den Promillegehalt des Wassers an Chlor durch Zehnteilung der verbrauchten Kubikcentimeter des Reagenzes.

#### Aqua Cinnamomi.

Zimtwasser.

| Zimtwasser.  |      |
|--|------|
| Ein Teil gröblich zerstoßenen Zimts                        | 1    |
| wird mit   |      |
| Einem Teile Weingeist                                      | 1    |
| und der nötigen Menge gewöhnlichen Wassers übergossen, und | nach |
| 12 Stunden   |      |
| Zehn Teile   | 10   |
| abdestilliert.   |      |
| Es sei trübe, später klar werdend.                         |      |

#### Aqua destillata.

Destilliertes Wasser.

Klare, ohne Rückstand verdampfende Flüssigkeit ohne Farbe, Geruch und Geschmack.

Es darf weder durch Quecksilberchlorid, noch durch Silbernitrat verändert, noch beim Vermischen mit dem doppelten Volumen Kalkwasser getrübt werden.

100 ccm Wasser, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, dürfen nach Zusatz von 1 ccm Jodzinkstärkelösung innerhalb 10 Minuten keine Färbung annehmen.

100 ccm Wasser, mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure und 0,5 ccm Kaliumpermanganatlösung versetzt, müssen längere Zeit die rötliche Färbung bewahren, wenn man sie verschlossen bei Seite stellt, dürfen auch nicht vollständig entfärbt werden, wenn man bis zum beginnenden Sieden erhitzt.

Nachdem sich die Anschauungen der Pharmaceuten dahin abgeklärt haben, von einer Trübung nur dann zu reden, wenn eine wirkliche, den Durchtritt des Lichtes hindernde Dunkelung stattfindet, muß beim destillierten Wasser die Forderung der vollständigen Indifferenz gegen Silbernitrat und Quecksilberchlorid ihren Ausdruck darin finden, daß das Wasser durch diese Reagentien in keiner Weise verändert werde.

Die Prüfung des destillierten Wassers verlangte eine Vervollständigung nach zwei Richtungen hin; auf salpetrige Säure resp. Nitrite, sowie auf organische Stoffe. Der Nachweis der salpetrigen Säure wird durch Jodzinkstärkelösung, der der organischen Substanzen durch Kaliumpermanganat, beide in angesäuertem Wasser, geführt. Schon die minimalste Menge salpetriger Säure, soviel als in 0.002 g rauchender Salpetersäure enthalten ist, genügt, um das mit Jodzinkstärkelösung und verdünnter Schwefelsäure versetzte Wasser nach wenigen Minuten deutlich blau zu färben. Wenn andererseits einem gesunden Brunnenwasser eingeräumt werden kann, daß 100 ccm desselben, mit Schwefelsäure angesäuert, noch bis zu 1 ccm der einpromilligen Kaliumpermanganatlösung beim Erhitzen zum Sieden entfärben dürfen, so muß beim destillierten Wasser die Forderung dahin verschärft werden, daß die durch 0.5 ccm der Permanganatlösung hervorgerufene rötliche Färbung beim Erhitzen nicht vollständig verschwinden darf. Gutes destilliertes Wasser erfüllt diese Anforderung vollauf, mit schleimigen oder anderen organischen Materien beladenes entfärbt sich oft schon vor dem Erhitzen. Die Pharmakopöe der Vereinigten Staaten läßt eine ähnliche Prüfung ausführen.

#### Aqua Foeniculi.

Fenchelwasser.

| Arbeiten der Pharmakopöe-Kommission.                             | 343  |
|--|------|
| Dreifsig Teile   | 30   |
| abdestilliert.   |      |
| Es sei etwas trübe.  |      |
|  |      |
| Aqua Menthae crispae.  |      |
| Krauseminzwasser.  |      |
| Ein Teil zerschnittener Krauseminzblätter                        | 1    |
| wird mit der nötigen Menge gewöhnlichen Wassers übergossen,      | und  |
| werden hiervon   |      |
| Zehn Teile   | 10   |
| abdestilliert.   |      |
| Es sei etwas trübe.  |      |
|  |      |
| Aqua Menthae piperitae.  |      |
| Pfefferminzwasser.   |      |
| Ein Teil zerschnittener Pfefferminzblätter                       | 1    |
| wird mit der nötigen Menge gewöhnlichen Wassers übergossen,      | und  |
| werden hiervon   |      |
| Zehn Teile   | 10   |
| 2.2 (22)   |      |
| Es sei etwas trübe.  |      |
| 1213 13O1 (0114-013 01 01 00 0 <sub>2</sub>                      | .,   |
| Aqua picis.  |      |
| Teerwasser.  |      |
| — • • • · · · · · · · · · · · · · · · ·                          | 1    |
| wird mit   |      |
| Drei Teilen gepulverten Bimssteins                               | 3    |
| welcher vorher mit Wasser ausgewaschen und wieder getrocknet w   |      |
| gemischt und zum Gebrauche aufbewahrt.                           |      |
| Vier Teile dieser Mischung                                       | 4    |
| werden mit   |      |
| Zehn Teilen Wasser   | 10   |
| 5 Minuten lang geschüttelt und dann filtriert.                   |      |
| Es sei klar, gelblich bis bräunlich-gelb, vom Geruche und Geschm | acke |
| des Teers.   |      |
| Es werde bei jedesmaligem Bedarf frisch bereitet oder doch       | nur  |
| für kurze Zeit vorrätig gehalten.                                |      |
| 0  |      |

#### Aqua Plumbi.

Bleiwasser.

| Zwei Teile Bleiessig                        | ** ****    | 2  |
|---|------------|----|
| werden mit                                  |            |    |
| Achtundneunzig Teilen Wasser                | (          | 98 |
| gemischt.                                   |            |    |
| Es sei etwas trübe,                         |            |    |
| Vor der Abgabe ist es umzuschütteln.        |            |    |
| Für Aqua Plumbi Goulardi ist Aqua Plumbi zu | verabfolge | n. |

#### Aqua Rosae.

Rosenwasser.

Vier Tropfen Rosenöl

werden mit

Tausend Gramm lauwarmen Wassers einige Zeit geschüttelt und die Mischung filtriert. Es sei klar.

#### Cuprum oxydatum.

Kupferoxyd.

| Zehn Teile Kupfersulfat        |  | • | • |  | 10 |
|--------------------------------|--|---|---|--|----|
| Fünfzehn Teile Natriumcarbonat |  |   |   |  | 15 |
| werden jedes für sich in       |  |   |   |  |    |
| The C : III is a second        |  |   |   |  | =0 |

Schwarzes, nicht krystallinisches, schweres Pulver, in verdünnter Salpetersäure leicht ohne Entwickelung von Kohlensäure und ohne Rückstand löslich.

Die salpetersaure Lösung gebe nach vollständiger Ausfällung mittels Schwefelwasserstoffs ein farbloses Filtrat, welches beim Verdunsten keinen Rückstand hinterläßt. Mit Ammoniak im Überschusse versetzt, gebe die salpetersaure Lösung eine klare, tiefblaue Flüssigkeit.

0,2 g Kupferoxyd, in 2 ccm verdünnter Schwefelsäure ohne Anwendung von Wärme gelöst und mit 2 ccm Ferrosulfatlösung vermischt, dürfen keine braune Zwischenzone geben, wenn 1 ccm Schwefelsäure langsam zugefügt wird.

Vorsichtig aufzubewahren.

Pharm. Germ. II läfst das Kupferoxyd in der Weise auf Salpetersäure prüfen, daß 1 g desselben, mit 1 ccm Ferrosulfatlösung übergossen, keine braune Zwischenzone geben darf, wenn 1 ccm Schwefelsäure langsam zugefügt wird. Da man aber hierbei bereits eine schwarze Mischung erhält, so ist die Erkennung einer braunen Zwischenzone doch sicherlich ausgeschlossen, und dies um so mehr, als bei Zusatz der Schwefelsäure durch die beginnende Reaktion derselben auf das Kupferoxyd alsbald eine starke Erhitzung und Mischung der Flüssigkeiten eintritt. In oben angegebener Weise läfst sich jedoch die Prüfung leicht und sicher ausführen.

#### Cuprum sulfuricum.

Kupfersulfat.

Blaue, durchsichtige Krystalle, in trockener Luft wenig verwitternd, löslich in 3,5 Teilen kalten und 1 Teil siedenden Wassers, nicht in Weingeist. Die wässerige, sauer reagierende Lösung gibt mit Baryumnitrat einen weißen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag, mit Ammoniak im Überschusse eine klare, tiefblaue Flüssigkeit.

Wird das Kupfer aus wässeriger Lösung durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, so darf das farblose Filtrat nach dem Abdampfen keinen Rückstand hinterlassen.

Vorsichtig aufzubewahren.

Da beim rohen Kupfersulfat der sauren Reaktion der Salzlösung Erwähnung geschah, mußte dies auch beim reinen Salze geschehen, um nicht den Schein zu erwecken, als herrsche hierin ein Unterschied zwischen beiden Salzen.

#### Cuprum sulfuricum crudum.

Rohes Kupfersulfat.

Blaue, meist große, durchsichtige Krystalle oder auch krystallinische Krusten, wenig verwitternd, löslich in 3,5 Teilen kalten und 1 Teil siedenden Wassers. Die Lösung reagiert sauer und gibt mit Baryumnitrat einen weißen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag, mit Ammoniak im Überschuß eine klare oder fast klare, tießblaue Flüssigkeit.

Vorsichtig aufzubewahren.

#### Decocta.

Abkochungen.

Bei Abkochungen, für welche die Menge der anzuwendenden Substanz nicht vorgeschrieben ist, wird auf 10 Teile Kolatur 1 Teil Substanz verwendet. Ausgenommen hiervon sind Arzeneikörper, für welche eine Maximaldose gegeben ist, und starkschleimige Substanzen. Bei ersteren muß der Arzt die Menge angeben, bei letzteren wird dieselbe dem Ermessen des Apothekers anheimgestellt.

Die Substanz, aus welcher eine Abkochung zu bereiten ist, wird in einem geeigneten Gefäße mit kaltem Wasser übergossen und eine halbe Stunde lang den Dämpfen des siedenden Wasserbades unter bisweiligem Umrühren ausgestzt. Darauf wird die Flüssigkeit noch warm abkoliert.

#### Decoctum Sarsaparillae compositum fortius.

Stärkere Sarsaparill-Abkochung.

| Zwanzig Teile zerschnittener Sarsaparille 20                             |
|--|
| werden mit   |
| Fünfhundertzwanzig Teilen Wasser 520                                     |
| 24 Stunden digeriert und nach Hinzufügung von                            |
| Einem Teile Zucker   |
| und  |
| Einem Teile Alaun  |
| in einem bedeckten Gefäße unter öfterem Umrühren 3 Stunden lang          |
| der Wärme des siedenden Wasserbades ausgesetzt. Die Mischung             |
| wird darauf unter Zusatz von   |
| Einem Teile gröblich zerstoßenen Anis                                    |
| Einem Teile gröblich zerstoßenen Fenchels 1                              |
| Fünf Teilen zerschnittener Sennesblätter                                 |
| und  |
| Zwei Teilen zerschnittenen Süfsholzes                                    |
| noch eine Viertelstunde digeriert und die Flüssigkeit dann durch Pressen |
| abgeschieden.  |
| Nach dem Absetzen und Abgießen wird das Gewicht durch                    |
| Wasserzusatz auf 500 Teile gebracht 500                                  |
|  |
| Decoctum Sarsaparillae compositum mitius.                                |
| Schwächere Sarsaparill-Abkochung.  |
|  |
| Zehn Teile zerschnittener Sarsaparille 10                                |
| werden mit 't durch har en benede in de en be                            |
| Vierhundertachtzig Teilen Wasser 480                                     |

24 Stunden digeriert und darauf in einem bedeckten Gefäße unter öfterem Umrühren 3 Stunden der Wärme des siedenden Wasserbades ausgesetzt.

| 0  |     |
|--|-----|
| Darauf wird die Abkochung mit                                  |     |
| Einem Teile zerschnittener Citronenschale                      | 1   |
| Einem Teile zerstoßenen Zimts                                  | 1   |
| Einem Teile zerstoßener Kardamomen                             | 1   |
| und  |     |
| Einem Teile zerschnittenen Süßholzes                           | 1   |
| eine Viertelstunde digeriert und die Flüssigkeit durch Pressen | ab- |
| geschieden.  |     |

Das Gewicht derselben wird nach dem Absetzen und Abgießen durch Wasserzusatz auf 500 Teile gebracht . . . . . . . 500

#### Flores Arnicae.

Arnikablüten.

Die Blütenköpfehen der Arnica montana. Die zweireihige, behaarte Kelchhülle schliefst einen hochgewölbten, 6 mm im Durchmesser erreichenden, grubigen und behaarten Blütenboden ein. Aus diesem erheben sich ungefähr 20 randständige, zehnnervige Zungenblüten und zahlreiche, weit kürzere Scheibenblüten, alle von rotgelber Farbe und vom Bau der Kompositenblüten. Die borstigen, fünfkantigen Früchte sind bis 6 mm lang, gelblich-grau bis schwärzlich, von einer Federkrone aus scharfen, starren, bis 8 mm langen Haaren gekrönt.

Nur die vom Kelche und Blütenboden befreiten Blüten sind zu gebrauchen. Der Geruch der Arnikablüten ist schwach aromatisch, der Geschmack zugleich bitterlich.

#### Flores Chamomillae.

Kamillen.

Die Blütenköpfehen der Matricaria Chamomilla. Sie sind in allen ihren Teilen kahl; ihre trockenhäutig berandeten Hüllblättehen schließen den gegen 5 mm hohen, am Grunde 1,5 mm im Durchmesser erreichenden, kegelförmigen, nackten, im Gegensatz zu allen anderen verwandten Pflanzen nicht markig angefüllten, sondern hohlen Fruchtboden ein.

Die 12 bis 18 Randblüten müssen von weißer, die viel zahlreicheren Scheibenblüten von gelber Farbe sein. Die Köpfehen sollen aromatisch riechen und zugleich etwas bitterlich schmecken.

#### Flores Cinae.

Wurmsamen.

Die Blütenköpfehen der turkestanischen Form der Artemisia maritima. Dieselben bestehen aus 12 bis 18 kahlen, stumpf eiförmigen, sanft gekielten Hüllblättehen von etwas glänzend grüner, nach längerer Aufbewahrung bräunlicher Farbe. Sie schließen oben dicht zusammen, so daß das ganze Köpfehen nur gegen 4 mm Länge und höchstens 1,5 mm Durchmesser erreicht; im Innern läß sich meist nur undeutlich die Anlage der 3 bis 5 Einzelblütchen erkennen. Der Geruch der Blüten ist sehr eigenartig, der Geschmack widerlich bitter und kühlend gewürzhaft.

Blätter, Stiele und Stengel dürfen nicht beigemengt sein.

#### Flores Koso.

Kosoblüten.

Die nach der Blütezeit gesammelten weiblichen Blüten oder die vielverzweigten Blütenrispen der Hagenia abyssinica. Die 4 oder 5, bis gegen 1 cm langen, aderigen, am Grunde borstigen Blättchen des äußeren Kelches sind von dunkelroter, nach längerer Aufbewahrung mehr bräunlicher Farbe; die inneren, kaum 3 mm langen Kelchblättchen neigen sich über den noch kleineren Blumenblättchen und den 2 borstigen Griffeln zusammen. Die Blüten sitzen ziemlich dicht gedrängt auf geknickten, meist stark behaarten, 1 bis 2 mm dicken Stielen, welche von einer gemeinsamen, gegen 1 cm dicken, reichlich mit einfachen Haaren besetzten Spindel des Gesamtblütenstandes abgehen. Wo die Ware aus diesem letzteren besteht, pflegt sie in 5 dm langen, spiralig mit gespaltenen Halmen des Cyperus articulatus umwickelten Bündelchen von ungefähr 120 g vorzukommen. Das Koso schmeckt schleimig, dann kratzend bitter und zusammenziehend. Die Stiele sind vor dem Gebrauche zu beseitigen.

#### Flores Lavandulae.

Lavendelblüten.

Die Blüten der Lavandula vera. Der 5 mm lange, walzigglockige, von 13 Längsrippen durchzogene Kelch ist stahlblau oder bräunlich angelaufen und mit zierlichen Sternhaaren flockig bestreut, so daß die 4 kürzeren Kelchzähnchen kaum hervortreten und der fünfte größere Zahn mehr durch seine schwarzblaue Farbe auffällt. Die bräunliche oder bläuliche Blumenröhre ragt aus dem Kelche heraus und erweitert sich zweilippig. Die Lavendelblüten riechen angenehm und schmecken bitter. Stiele und Blätter sind zu beseitigen.

#### Flores Malvae.

Malvenblüten.

Von Malva silvestris. Der 5 mm hohe, fünfspaltige, sternhaarige Kelch ist von 3 lanzettlichen, längsstreifigen, borstigen Hüllblättehen gestützt. Die fünf, über 2 cm langen, vorn ausgerandeten Blumenblätter sind am Grunde mit der Staubfadenröhre verwachsen. Die zartblaue Farbe der Blumen geht durch Befeuchtung mit Säuren in rot, durch Ammoniak in grün über.

#### Flores Rosae.

Rosenblätter.

Die blassrötlichen, wohlriechenden Blumenblätter der Rosa centifolia.

#### Flores Sambuci.

Hollunder blüten.

Die Blütenstände von Sambucus nigra. Jeder der 5 Zweige der Trugdolde teilt sich in 3 bis 5 Äste, welche wiederholt gabelig geteilt, zuletzt in feinen, bis 6 mm langen Stielchen mit einer Endblüte abschließen. Staubfäden, Kronlappen und Kelchzähne je fünf an der Zahl. Die weißlichen Lappen der Blumenkrone, ursprünglich flach ausgebreitet, sind durch das Trocknen stark eingeschrumpft; mit ihnen wechseln die viel kürzeren Kelchzähne ab. Der schwache Geruch eigenartig, der Geschmack unbedeutend.

Die Hollunderblüten dürfen nicht braun aussehen.

#### Flores Tiliae.

Lindenblüten.

Die Trugdolden der Tilia parvifolia und Tilia grandifolia. Der kahle Stiel ist bis zur Hälfte mit einem papierdünnen, deutlich durchscheinenden Deckblatte verwachsen und trägt bei der ersteren Art bis 13 gestielte Blüten, bei der zweitgenannten nur 3 bis 5 erheblich größere Blüten mit dunklen gelblich-braunen Blumenblättern. Die

Staubfäden zahlreich; Kelchblätter, Blumenblätter und Fruchtfächer je 5 an der Zahl.

Die Blüten der Tilia tomentosa (Tilia argentea) sind größer, außer den 5 Blumenblättern noch mit 5 petaloïden Staubblättern versehen; das Deckblatt des Blütenstandes ist vorn am breitesten, oft mehr als 2 cm breit, unterseits meist sternhaarig. Diese Blüten sollen nicht verwendet werden.

#### Flores Verbasci.

Wollblumen.

Die Blumenkronen von Verbascum phlomoïdes (mit Einschlußs von Verbascum thapsiforme). Aus der sehr kurzen, nur 2 mm weiten Blumenröhre erheben sich 5, bis gegen 1,5 cm lange, außen sternhaarige, innen kahle und schön gelbe Lappen von breitgerundetem Umrisse. Dem größten derselben stehen am Grunde 2 kahle Staubfäden zur Seite, 3 etwas kürzere, bärtige Staubfäden entsprechen den 3 übrigen Einschnitten der Blumenkrone. Sie sollen von kräftigem Geruche und nicht von brauner Farbe sein.

#### Kamala.

Kamala.

Der von den Früchten der Mallotus philippinensis abgeriebene Überzug. Ein leichtes, nicht klebendes Pulver von roter, mit grau gemischter Farbe, ohne Geruch und Geschmack. Siedendem Wasser erteilt die Kamala blaßgelbliche Färbung; das Filtrat wird durch Eisenchlorid braun gefärbt. Äther, Chloroform, Weingeist, sowie auch wässerige alkalische Lösungen nehmen aus der Kamala in reichlicher Menge dunkelrotes Harz auf. Dieselbe bildet unregelmäßig kugelige Drüsen, welche 40 bis 60 mikroskopische, strahlenförmig geordnete, keulenförmige Zellen einschließen. Die Drüsen sind begleitet von dickwandigen, ungefärbten Büschelhaaren; Stückchen von Blättern und Stengeln sollen nicht beigemengt sein. Die beim Verbrennen der Kamala zurückbleibende Asche darf 6 Proz. nicht übersteigen.

Obgleich die Handelsware nur ausnahmsweise eine Kamala von so niedrigem Aschengehalte, als Pharm. Germ. II verlangt, liefert, konnte die Kommission sich nicht dazu entschliefsen, einer Ermäfsigung dieser Forderung das Wort zu reden. Abgesehen von einigen Bezugsquellen reiner Kamala, läfst sich dieselbe ohne Schwierigkeit durch Waschen mit Wasser auf den normalen Aschengehalt bringen.

#### Kreosotum.

Kreosot.

Eine klare, schwach gelbliche, im Sonnenlichte sich nicht bräunende, stark lichtbrechende, neutrale, ölige Flüssigkeit von durchdringendem rauchartigen Geruche und brennendem Geschmacke. Spez. Gewicht nicht unter 1,07. Das Kreosot destilliert größtenteils zwischen 205 bis 220°, erstarrt selbst bei —20° noch nicht und kann mit Äther, Weingeist und Schwefelkohlenstoff klar gemischt werden, gibt aber erst mit etwa 120 Teilen heißen Wassers eine klare Lösung, welche sich beim Erkalten trübt und allmählich unter Abscheidung von Öltropfen wieder klar wird. Die von letzteren getrennte Lösung wird durch Bromwasser rotbraun gefällt, nimmt auf Zusatz von sehr wenig Eisenchlorid unter Trübung eine graugrüne oder schnell vorübergehend blaue Färbung an und wird schließlich schmutzig braun unter Abscheidung von ebenso gefärbten Flocken. Die weingeistige Lösung färbt sich mit einer geringen Menge Eisenchloridflüssigkeit tiefblau, mit einer größeren derselben dunkelgrün.

Mit dem zweiundeinhalbfachen Volumen Natronlauge gebe das Kreosot eine klare Mischung, welche sich nicht dunkel färbt und beim Verdünnen mit vielem Wasser (bis zum fünfzigfachen Volumen) klar bleibt.

Mit dem zehnfachen Volumen einer alkoholischen Kalilösung (1 = 5) gemischt, erstarre das Kreosot nach einiger Zeit zu einer festen krystallinischen Masse.

Wird das Kreosot in einem trockenen Glase mit dem gleichen Volumen Kollodium geschüttelt, so darf keine Gallertbildung eintreten. Im dreifachen Volumen einer Mischung aus 3 Teilen Glycerin und 1 Teil Wasser sei das Kreosot fast unlöslich.

Wird 1 ccm Kreosot mit 2 ccm Petrolbenzin und 2 ccm Barytwasser geschüttelt, so darf die Benzinlösung keine blaue oder schmutzige, die wässerige Flüssigkeit keine rote Färbung annehmen.

Vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 0,1.

Maximale Tagesgabe 0,5.

Die Eigenschaften des Kreosots setzen sich aus denen seiner beiden wesentlichen Bestandteile, des Guajacols und Kreosols, zusammen. Da dem ersteren das spez. Gewicht 1,117, dem letzteren 1,09 im reinen Zustande zukommt, muß ein Kreosot, dessen Eigenschwere unter 1,07 liegt, überladen sein mit anderen, leichteren Teerölen. Daraus geht hervor, daß, wo jetzt im Handel ein Kreosot mit dem spez. Gewicht von 1,07

bis 1,08 sich vorfindet, ein solches von 1,03, wie Pharm. Germ. II noch gestattet, als ein ungenügendes Präparat auszuschließen ist. — Auch ist das Kreosot keine neutrale Flüssigkeit, sondern es rötet angefeuchtetes Lackmuspapier deutlich.

Gutes Kreosot zeigt die Reaktionen des Guajacols und Kreosols in hohem Maße. Zu denselben zählt zunächst die blaue resp. grüne Färbung, welche Eisenchlorid in der weingeistigen Lösung des Kreosots hervorruft, je nachdem man dasselbe in sehr geringer, oder in größerer Menge zusetzt. Unreines Kreosot nimmt auf Zusatz von Eisenchlorid zur weingeistigen Lösung eine tief braune Färbung an.

Sodann ist das Erstarren des Kreosots mit der zehnfachen Volumenmenge alkoholischer Kalilösung (1 = 5) in den Vordergrund zu rücken. Diese Erscheinung, die Guajacol wie Kreosol im reinen Zustande schon mit der wässerigen Kalilauge hervorbringen, tritt beim Kreosot nur auf, wenn die Kalilösung aus 1 Teil geschmolzenem Kalihydrat und 4 Teilen Weingeist (spez. Gewicht 0,83) bereitet wurde. Da ein mit Teerölen, Phenol u. dergl. vermischtes Kreosot mit dieser Kalilösung dauernd flüssig bleibt, liegt in dem Auftreten der Erstarrung zugleich eine Gewähr des nötigen Gehaltes an Guajacol und Kreosol.

Von den Prüfungsvorschriften der Pharm. Germ. II lassen sich die meisten aufrecht erhalten. Namentlich gilt dies von der Schüttelprobe mit Kollodium, sowie mit Glycerin. Phenolhaltiges Kreosot veranlaßt einerseits ein Gelatinieren des Kollodiums, andererseits geht das Phenol ins Glycerin über und vermindert das Volumen des angewendeten Kreosots. Hervorgehoben zu werden verdient, daß die Schüttelung mit Kollodium in einem völlig trockenen Glascylinder vorzunehmen sei.

Bei der Prüfung des Kreosots mit Natronlauge ist die Menge derselben von Pharm. Germ. II zu niedrig angegeben worden. Die im gleichen Volumen Natronlauge (15 proz.) enthaltene Natronmenge ist viel zu gering, um das in gutem Kreosot (spez. Gewicht 1,07 bis 1,08) enthaltene Guajacol und Kreosol zu binden. Das Äquivalent des Guajacols ist = 124, das des Kreosols = 138 anzunehmen; mithin verlangt

1 g Guajacol 0,322 g Natronhydrat = 2,15 g Natronlauge

 $1 \text{ g Kreosol} \quad 0.29 \text{ g} \qquad \qquad = 1.93 \text{ g} \qquad \qquad ,$ 

Hieraus geht hervor, daß für ein aus gleichen Teilen Guajacol und Kreosol bestehendes Kreosot die doppelte Menge Natronlauge gerade genügen, für ein besonders an Guajacol reiches Kreosot jedoch noch nicht hinreichen werde. Dagegen empfiehlt sich, auf 1 ccm Kreosot 2,5 ccm Natronlauge anzuwenden, da ein kleiner Überschuß der letzteren nicht schadet, ein Zuwenig davon aber ein sehr gutes Kreosot als unrein erscheinen läßt. Verdünnt man nämlich die Mischung mit vielem Wasser, so würde sich dieselbe bei einer unzureichenden Menge Natronlauge trüben und beim Stehen Abscheidungen machen.

Gänzlich zu verwerfen ist die Forderung der Pharm. Germ. II, daß das Kreosot beim Schütteln mit dem zehnfachen Volum Ammoniak sein

Volum auf höchstens  $^{3}/_{4}$  herabmindern dürfe. Da Kreosol sich zu  $^{3}/_{4}$ , Guajacol sogar zu  $^{8}/_{10}$  im Ammoniak auflöst, muß ein an diesen reiches Kreosot viel mehr als  $^{1}/_{4}$  Volum an das Ammoniak abgeben. Das Maß der Unlöslichkeit des Kreosots im Ammoniak steht in direktem Gegensatze zum Gehalte an seinen wesentlichen Bestandteilen. Ein daran armes Kreosot hält daher die Probe mit Ammoniak am besten aus.

Zu den von Pharm. Germ. II angezogenen Prüfungen ist nun noch diejenige mit Barytwasser (kaltgesättigte Lösung von Barythydrat) hinzugekommen. Man entdeckt durch diese Reaktion eine unzureichende Reinigung des Kreosots von den giftig wirkenden Pyrogallol-Äthern des Buchenholzteers.

Zum Schlusse finde noch die Thatsache Erwähnung, daß das Kreosot im Sonnenlichte seine Farblosigkeit bewahrt, sogar, wenn es gelb oder bräunlich geworden, wieder bleicht.

#### Lactucarium.

Giftlattichsaft.

Der eingetrocknete Milchsaft der Lactuca virosa. Gelbbraune, innen weißliche Klumpen, welche entweder annähernd größeren Stücken einer Kugel entsprechen, oder kleinere unregelmäßige Brocken darstellen. Das Lactucarium ist schwer zerreiblich und liefert mit Wasser erst unter Zusatz von Gummi eine Emulsion. In siedendem Wasser erweicht es; das klare, sehr bittere Filtrat wird beim Erkalten trübe und wird durch Schütteln mit gepulvertem Jod nicht gefärbt. Ammoniak sowohl als Weingeist klären das trübe Filtrat; in der ersteren Lösung entsteht nach Zusatz von Calciumsulfat ein reichlicher Niederschlag. Eisenchlorid ruft in der weingeistigen Lösung keine Veränderung hervor. Der Geruch des Lactucariums ist eigentümlich narkotisch; beim Einäschern darf es nicht über 10 Proz. Rückstand hinterlassen.

Vorsichtig aufzubewahren. Maximale Einzelgabe 0.3.

Maximale Tagesgabe 1,0.

#### Laminaria.

Laminariastiele.

Die Stiele des blattartigen Thallus der Laminaria Cloustoni. Graubraune, mehrere Decimeter und 1 cm Dicke erreichende, längsrunzelige Cylinder. Ein Querschnitt durch die hornartig zähen Stiele quillt im Wasser sehr stark auf und zeigt innerhalb der dunkelbraunen

. ;.

Rinde eine von ansehnlichen Schleimhöhlen durchzogene Mittelschicht. Das innere markige Gewebe darf nicht hohl sein.

#### Lichen islandicus.

Isländisches Moos.

Der ganze Thallus der Cetraria islandica. Seine blattartige höchstens 0,5 mm dicke, handgroße Fläche ist in breitere oder schmälere, oft rinnenförmig gebogene oder krause, grob gewimperte Lappen geteilt. Die eine Seite derselben ist bräunlich grün, stellenweise rotfleckig, die andere blasser, weißlich oder grau, mit weißen eingesenkten Flecken. Eine mit dem 20fachen Gewichte Wasser dargestellte Abkochung der Flechte bildet nach dem Erkalten eine steife Gallerte von bitterem Geschmacke. Verdünnt man dieselbe mit gleichviel Wasser und setzt Weingeist zu, so fallen dicke Flocken nieder, welche, abfiltriert und nach dem Abdunsten des Weingeistes noch feucht mit Jod bestreut, blaue Farbe annehmen.

#### Lignum Guajaci.

Guajakholz.

Geschnittene oder durch Abdrechseln gewonnene Stücke des Holzes von Guajacum officinale, vorzugsweise des Kernholzes. Dasselbe sinkt in Wasser, läßt sich nicht gerade spalten und nicht leicht schneiden; es ist krummläußg faserig, von gelbbräunlicher, an der Oberfläche etwas grünlicher Farbe. Der aromatische Geruch tritt beim Erwärmen deutlicher hervor; der Geschmack ist etwas kratzend. Weingeist, den man mit Guajakholz schüttelt, hinterläßt nach dem Verdunsten einen gelbbräunlichen Rückstand, welcher, mit einer Auflösung von Eisenchlorid in 100 Teilen Weingeist besprengt, vorübergehend schöne blaue Farbe annimmt.

#### Lignum Quassiae.

Quassiaholz.

Zerkleinertes Holz und Rindenstücke von Quassia amara und Picraena excelsa. Das Holz beider Bäume ist weißlich, gut spaltbar und läßt auf dem Querschnitte unter der Lupe Jahresringe und Markstrahlen erkennen. Der Geschmack ist rein und anhaltend bitter. Das Holz der Quassia amara ist dicht, die höchstens 2 mm dicke, spröde Rinde von gelblich-brauner bis grauer Farbe, die Innenfläche

blauschwarz gefleckt. Das Holz der Picraena excelsa ist lockerer, sehr schwach gelblich; die bis 1 cm dicke, braunschwarze Rinde ist gut schneidbar und bricht faserig. Die fein längsstreifige, braunschwarze Innenfläche derselben zeigt sehr häufig ebenfalls blauschwarze Flecken.

#### Lignum Sassafras.

Sassafrasholz.

Das zerkleinerte Holz der Wurzel von Sassafras officinalis, mit oder ohne die dunkel rotbraune Rinde. Das leichte, lockere, gut spaltbare Holz ist bräunlich bis fahlrötlich. Rinde und Holz sind sehr aromatisch, mit süfslichem Beigeschmacke. Das fast gar nicht aromatische Holz des Stammes ist zu verwerfen.

#### Oleum cantharidatum.

Cantharidenöl.

| Drei Teile grobgepulverter Canthariden                | •  |     |    |       | 3     |
|---|----|-----|----|-------|-------|
| werden mit  |    |     |    |       |       |
| Zehn Teilen Olivenöl                                  |    |     |    |       | 10    |
| 10 Stunden im Dampfbade digeriert, darauf geprefst un | ıd | das | Öl | filtr | iert. |

Für tierarzeneiliche Zwecke kann Rüböl an Stelle des Olivenöls angewendet werden.

Es sei ein grüngelbes Öl.

Es erscheint als eine Vereinfachung, dieses Cantharidenöl zugleich zur Darstellung der Cantharidensalbe zu benutzen. Zu diesem Behufe mußs es aber mit Olivenöl bereitet werden. Da nun das Cantharidenöl auf Vorschlag der Veterinärärzte in die Pharm. Germ. II aufgenommen wurde und dieselben zu seiner Bereitung Rüböl vorschrieben, um ein möglichst billiges Präparat zu gewinnen, mußte durch eine dahin zielende Notiz diesem Wunsche Rechnung getragen werden.

#### Oleum Carvi.

Kümmelöl.

Der höher siedende Anteil (Carvol) des Öles der Früchte von Carum Carvi. Farblose oder blafsgelbliche, bei 2240 in volles Sieden gelangende Flüssigkeit von feinem Kümmelgeruche. Spez. Gew. 0,96. Mit gleichviel Weingeist verdünnt, wird das Öl durch sehr wenig Eisenchloridlösung schwach violett oder rötlich gefärbt. 10 Teile Kümmelöl, mit 8 Teilen Weingeist und 1 Teil Ammoniak vermischt

und mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, erstarren zu einer weißen Krystallmasse. In einer Mischung aus 2 com Weingeist und 1 com Wasser müssen sich mindestens 8 Tropfen des Öles klar lösen.

Da das officinelle Präparat nur der höher siedende Anteil des Kümmelöles ist und wesentlich aus Carvol besteht, erscheint die Hinzufügung dieses Namens zweckdienlich, obgleich die Kommission von einer Namensänderung aus praktischen Gründen Abstand nahm. Wenn Pharm. Germ. H dieses Carvol einführte, zugleich aber das spez. Cew. des Öles auf mindestens 0,91 normierte, stellte sie sich mit sich selber in Widerspruch, denn das von ihr angegebene spez. Gewicht ist das des gewöhnlichen Kümmelöles. Reines Carvol hat das spez. Gewicht 0,960, steigend bis 0,966. Als weiterer Unterschied zwischen beiden wurde oben die Löslichkeit in verdünntem Weingeist benutzt. Eine Mischung aus 2 ccm Weingeist (spez. Gewicht 0,832) und 1 ccm Wasser löst bis 10 Tropfen Carvol klar auf, vermag aber nicht 1 Tropfen gewöhnliches Kümmelöl klar aufzunehmen.

Die von Pharm. Germ. II angeführte rötliche Färbung, welche eine konzentrierte weingeistige Carvollösung mit Eisenchloridflüssigkeit gibt, schien bei manchen Sorten, zumal bei frischer Ware, nicht immer einzutreten. Eingehende Untersuchungen haben gezeigt, daß sie in allen Fällen eintritt, wenn nur die Menge des Eisenchlorids eine sehr geringe ist. Man benutze daher eine höchst verdünnte Lösung desselben (1 = 100), von welcher 1 Tröpfchen, zu einer Mischung aus je 10 Tropfen Carvol und Weingeist gesetzt, die rötliche Färbung hervorrufen wird. Ein Mehrzusatz des Eisenchlorids verändert dieselbe.

#### Oleum Caryophyllorum.

Nelkenöl.

Das ätherische Öl der Gewürznelken, von gelblicher bis brauner Farbe, scharf aromatischem Geruche und Geschmacke; bei 247° in volles Sieden gelangend. Spez. Gewicht 1,05 bis 1,06. 5 Tropfen des Öles mit 10 ccm Kalkwasser kräftig geschüttelt, geben eine flockige, zum Teil an den Wänden des Gefäßes haftende Abscheidung. 2 Tropfen Nelkenöl, in 4 ccm Weingeist gelöst, werden durch 1 Tropfen Eisenchloridlösung grün gefärbt; 1 Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung (1 = 20) ruft eine blaue, bald durch rot in gelb übergehende Färbung hervor.

Wird 1 g Nelkenöl mit 20 ccm heißen Wassers geschüttelt, so darf letzteres Lackmuspapier kaum röten. Das nach dem Erkalten klar filtrierte Wasser darf sich mit 1 Tropfen Eisenchlorid nur vorübergehend graugrünlich, jedoch nicht blau färben. Das Nelkenöl mische sich klar mit der ein- bis zweifachen Volummenge verdünnten Weingeistes.

Bei diesem Artikel werden verschiedene Veränderungen der Fassung der Pharm. Germ. II in Vorschlag gebracht. Zunächst ist die untere Grenze des spez. Gewichts, welche Pharm. Germ. II auf 1,041 gesetzt hatte, auf 1,05 normiert, um die an Kohlenwasserstoff ("leichtem Nelkenöl") allzureichen Sorten auszuschließen. Das spez. Gewicht nicht unter 1,06 zu verlangen, würde nahezu reines Eugenol erheischen, was vom praktischen Standpunkte aus zu weitgehend erscheint.

An Stelle der von Pharm. Germ. II angeführten Reaktionen des Nelkenöles mit Ammoniak und mit Bromdampf wurde die leichter ausführbare mit Kalkwasser als eine sehr charakteristische gesetzt. Die Färbung, welche die weingeistige Lösung des Öles mit Eisenchlorid erleidet, ist bei Anwendung der offizinellen Eisenchloridlösung eine dunkelgrüne, bei Anwendung der zwanzigfach verdünnten Lösung eine sofort blaue, bald aber durch rot in gelb übergehende. Ein Phenolgehalt des Nelkenöles läfst sich jedoch nicht durch etwa dauernde Bläuung mittels dieser Reaktion erkennen, da ein stark mit Phenol versetztes Nelkenöl sich hierbei wie das reine Öl verhält.

Da das Nelkenöl bei längerer Aufbewahrung in der Regel etwas säuert, wäre es unbillig, von dem mit ihm geschüttelten Wasser vollständige Indifferenz gegen blaues Lackmuspapier zu verlangen. sehr schwache Rötung desselben kann unbedenklich zugestanden werden. Auch ist der nachfolgende Satz der Pharm, Germ, II, welcher verlangt, daß das abfiltrierte Wasser durch Eisenchlorid nicht blau oder grün gefärbt werden darf, dahin zu ändern, daß nur eine vorübergehend graugrünliche Färbung im klaren Filtrate durch 1 Tropfen Eisenchlorid hervorgerufen werden darf, welche rasch in Gelb übergeht. Eine deutliche Bläuung, welche hierbei, wenn auch nur im Momente der Mischung, entsteht, verrät beigemengtes Phenol; die Bläuung nimmt an Intensität wie an Dauer mit der Menge desselben zu, geht aber auch schliefslich in ein rötliches Gelb über. Diese Reaktion ist als einzige sichere Prüfung auf eine Verfälschung des Nelkenöles mit Carbolsäure wichtig. Desgleichen die zuletzt angeführte Prüfung, welche eine Beimengung fremder ätherischer und auch fetter Öle anzeigt.

### Oleum Cinnamomi.

Zimtöl.

Das ätherische Öl des Zimts, dessen Aroma es besitzt. Gelbe oder bräunliche Flüssigkeit von 1,055 bis 1,065 spez. Gewicht, mit Weingeist in allen Verhältnissen klar mischbar. 4 Tropfen Zimtöl mit 4 Tropfen rauchender Salpetersäure gemischt, vereinigen sich damit ohne Aufschäumen zu Krystallnadeln oder -Blättchen.

Löst man 4 Tropfen Zimtöl in 10 ccm Weingeist, so darf durch 1 Tropfen Eisenchloridflüssigkeit nur eine braune, nicht aber eine grüne oder blaue Farbe hervorgerufen werden. 10 ccm heißes Wasser, mit 1 Tropfen Zimtöl kräftig geschüttelt, schmeckt süfs, dann brennend gewürzhaft; auf Zusatz von Bleiessig wird es weifslich getrübt, ohne gelbe Partien abzuscheiden.

Die Prüfung des mit Zimtöl getränkten Wassers mittels Bleiessig bezweckt den Nachweis beigemengten Nelkenöles, welches schon zu 10 Proz. hochgelbe Abscheidungen veranlaßt. Bei einem größeren Gehalte an demselben nimmt die ganze Mischung intensive Gelbfärbung an. Mithin ist diese Methode des Nachweises von Nelkenöl im Zimtöl, die bei einem höheren Preise des letzteren von Bedeutung ist, bei weitem empfindlicher, als diejenige mittels Eisenchlorids in der weingeistigen Lösung des Öles. Bei Gegenwart von Nelkenöl schäumt das Zimtöl mit der rauchenden Salpetersäure stark auf und liefert infolge der dann stattfindenden Erhitzung keine Krystalle. Zur Erzielung der letzteren ist übrigens Bedingung, nicht mehr als 4 Tropfen der Säure auf 4 Tropfen des Öles anzuwenden.

#### Oleum Citri.

Citronenöl.

Das ätherische Öl der Früchte von Citrus Limonum, ohne Destillation aus den frischen Fruchtschalen dargestellt. Blaßgelblich, von feinem Citronengeruche, mit Weingeist nicht immer klar mischbar. 1 Tropfen Citronenöl, mit Zucker verrieben und mit 500 g Wasser geschüttelt, muß demselben den reinen Citronengeschmack erteilen.

Erhitzt man das Öl in einer Retorte bis zum beginnenden Sieden, so darf kein Weingeist übergehen.

Die Ursache, daß ein Citronenöl sich mit Weingeist, auch mit absolutem, nicht klar mischt, liegt in einem Gehalte an Schleim, den frisches Öl öfters enthält. Altes Öl löst sich in Weingeist klar auf, ebenso ein mit absolutem Alkohol verschnittenes Öl. Der Ausdruck der Pharm. Germ. II: "mit Weingeist nicht in jedem Verhältnisse klar mischbar", wurde deshalb in die angemessenere Form gebracht: mit Weingeist nicht immer klar mischbar.

Von der Angabe des spez. Gewichts wurde, als von geringem Werte, Abstand genommen. Es ist von einigen Seiten 0,84 bis 0,86 angegeben worden; dasjenige des gepressten Öles ist in der Regel etwas höher, 0,87 bis 0,88.

#### Oleum Cocos.

Kokosnufsöl.

Das Fett der Samenkerne von Cocos nucifera, von weißer Farbe und Butterkonsistenz, bei 23° bis 30° klar schmelzend und dabei einen schwachen, eigentümlichen Geruch entwickelnd.

#### Oleum Crotonis.

Crotonöl.

Das aus den Samenkernen von Croton Tiglium gepreste, dickflüssige, sette Öl von braungelber Farbe und unangenehmem, eigentümlichem Geruche, angeseuchtetes Lackmuspapier rötend. Spez. Gewicht 0,94 bis 0,96. Das Öl ist in der doppelten Volummenge heißen, wasserfreien Weingeistes löslich.

2 Volumteile des Öles, nach Zusatz von 1 Volumteile rauchender Salpetersäure und 1 Volumteile Wasser kräftig geschüttelt, dürfen nach 1 bis 2 Tagen weder ganz noch teilweise erstarren. Wird 1,0 g des Öles in einer Mischung aus 5 g Chloroform und 10 g Weingeist gelöst und nach Zusatz von 0,9 g geriebenen Jods und 1,2 g gepulverten Quecksilberchlorids in einem verschlossenen Glase unter öfterem Umschütteln bei Seite gestellt, so erfolge innerhalb einer Stunde Entfärbung der Mischung; nach weiterer Zugabe von 0,1 g Jod muß sie die rötliche Farbe mindestens eine Stunde lang bewahren.

Vorsichtig aufzubewahren. Maximale Einzelgabe 0,05. Maximale Tagesgabe 0,1.

Die ungemein knappe Fassung, welche Pharm. Germ. II diesem höchst differenten Arzeneimittel angedeihen läßt, machte eine eingehende Behandlung erforderlich. Um Klarheit über die oft so sehr auseinanderweichenden Verhältnisse der Handelsware zu gewinnen, mußten die Eigenschaften selbstgepreßten Crotonöles studiert werden, die alsdann mit denen des käuflichen Öles zu vergleichen waren.

Was zunächst das Crotonöl auszeichnet, ist sein eigentümlicher, unangenehmer Geruch, den das selbstgepreßte Öl in sehr hohem Maße besitzt. Wird das Öl aus den Samen durch Extraktionsmittel (Benzin, Schwefelkohlenstoff, Weingeist) auf dem Verdrängungswege ausgezogen so büßt es zufolge des dann notwendigen Eindampfens zugleich mit einem Teile seiner Schärfe (die entweichenden Dämpfe sind von großer Schärfe) auch mehr oder minder seinen Geruch ein, so daß solches Crotonöl nicht selten nahezu geruchlos ist.

Das spez. Gewicht des Crotonöls bietet eine Handhabe zur Taxierung seiner Unverfälschtheit, da es höher liegt als wie das der meisten fetten Öle. Selbstgepreßtes Öl wurde zu 0,944 und zu 0,955 gewogen; die übrigen zur Untersuchung gelangten, ihrem Verhalten nach mutmaßlich unvermischten Sorten des Handels schwankten zwischen 0,941 und 0,960. Von den übrigen fetten Ölen nähern sich nur Ricinusöl und Leinöl dem Crotonöle.

Was das Crotonöl besonders auszeichnet, ist seine Löslichkeit im doppelten Volumen absoluten Alkohols. Während das selbstgeprefste Öl nur in siedendem Alkohol sich klar löst und beim Erkalten wieder abscheidet, wurde bei mehreren Handelssorten eine Löslichkeit in der Kälte beobachtet, was sich nur auf eine Verschiedenheit der Samen oder der Bereitungsweise zurückführen läßt. Leider läßt diese Löslichkeit in wasserfreiem Weingeist keinen Schluß zu auf die Reinheit des Öles, denn obschon Mohnöl, Olivenöl, Leinöl u. a. für sich vom doppelten Volum siedenden absoluten Weingeistes durchaus nicht aufgenommen werden, lösen sie sich bei Gegenwart von Crotonöl darin ebenso auf, wie das Crotonöl selbst. Sogar Mischungen von letzterem mit der doppelten Menge Leinöl wurden noch vom siedenden Alcohol absolutus aufgenommen, desgleichen Gemenge aus gleichen Teilen Crotonöl und Olivenöl.

Einen ziemlich sicheren Schlufs auf die Anwesenheit eines nichttrocknenden Öles gibt die Elaïdinprobe, da bei ihr das reine Crotonöl tagelang flüssig und auch hellfarbig, gelblich-trübe bleibt, während ein mit nichttrocknenden Ölen versetztes Öl innerhalb eines Tages teilweise gesteht oder körnige Abscheidungen macht, je nach der Menge der Beimischung. Gewisse Sorten Crotonöl nehmen bei dieser Probe eine dunkle Färbung an; ob dieselbe auf eine Verschiedenheit des Öles oder eine Beimischung hindeute, ließ sich nicht entscheiden. Das durch Pressung gewonnene Crotonöl färbt sich nicht dunkler durch die Einwirkung der salpetrigen Säure. Übrigens sei darauf hingewiesen, daß Gemenge desselben mit Ricinusöl zum Erstarren nicht selten 2 Tage Zeit bedürfen. Bei Ausführung der Elaidinprobe ist sehr auf die richtige Beschaffenheit der rauchenden Salvetersäure, d. i. auf deren Gehalt an NO2 zu achten, da hiervon der ganze Erfolg abhängt. Die Säure muß eine stark rotgelbe Farbe besitzen und ähnliche Dämpfe ausstoßen. Man pipettiert dann zunächst die Säure in eine graduierte Glasröhre, darauf das Wasser und schliefslich das Öl, schüttelt dann kräftig um und stellt die Mischung lose verschlossen bei Seite, ab und zu umschüttelnd.

Da durch diese Probe die Gegenwart von Leinöl, Mohnöl und anderen trocknenden Ölen sich nicht erkennen läfst, wurde zu deren Nachweis das hohe Jodabsorptionsvermögen derselben benutzt. Führt man die Prüfung in der Weise aus, daß man in einen graduierten Mischcylinder zunächst 1 g des Öles (genau gewogen!), 5 g Chloroform und 10 g Weingeist einwiegt, dann 0,90 g zerriebenes Jod (genau gewogen!) und 1,2 g zerriebenes Quecksilberchlorid hinzugibt und wohl verschlossen wiederholt kräftig umschüttelt, so löst sich das Jod nebst dem Salze in kurzer Zeit auf. Die gelbrote Farbe, welche das Jod der Mischung erteilt, verschwindet nach einiger Zeit zufolge eintretender Bindung und es krystallisiert allmählich rotes Quecksilberjodid aus. Innerhalb einer Stunde ist vollständige Entfärbung eingetreten, wenn das Crotonöl nicht mit Olivenöl versetzt war, da letzteres ein geringeres Additionsvermögen gegen das Jod besitzt als das Crotonöl. Ist nun die Entfärbung erfolgt, so gibt

man nochmals 0,10 g zerriebenes Jod hinzu und schüttelt wiederholt bis zu dessen Lösung um. Enthält das Öl Leinöl oder Mohnöl, so entfärbt sich die Mischung abermals nach kurzer Zeit (je nach dem Gehalte an jenen Ölen); bei reinem Crotonöl bleibt die hochgelbe Färbung noch mehrere Stunden und verschwindet in der Regel erst nach ½ bis 1 Tag. Mittels dieser Prüfungen kann man sich über die Reinheit eines käuflichen Öles mit hinreichender Sicherheit vergewissern. Eine große Zahl vergleichender Untersuchungen hat die Brauchbarkeit dieser Abänderung der Hübl'schen Methode dargethan.

### Rhizoma Imperatoriae.

Meisterwurzel.

Das ästige, graubraune, etwas knollige Rhizom der Imperatoria Ostruthium. Der bis 1 dm lange und 1,5 cm breite, dicht geringelte und warzige Hauptstamm treibt kleinere Wurzeln und holzige, bis 5 mm dicke Ausläufer. Der ungefähr 1 mm breite, gelbliche Holzring des ersteren schließt ein breites Mark ein und ist von einer auf dem Querschnitte des Hauptstammes nur wenig breiteren, strahligen Rinde umgeben. Besonders im Markgewebe sind zahlreiche Balsamräume vorhanden. Die Meisterwurzel riecht und schmeckt sehr stark und eigentümlich gewürzhaft.

#### Rhizoma Iridis.

Veilchenwurzel.

Die von Stengeln, Blättern, Wurzeln und der Außenschicht befreiten Rhizome der Iris germanica, Iris pallida und Iris florentina. Sie bestehen aus 3 bis 5 durch Einschnürung geschiedenen Jahrestrieben in einfacher Reihenfolge oder gabeliger Verzweigung, abgeschlossen durch die tiefe Stengelnarbe. Die bis 15 cm langen und 4 cm dicken Rhizome von weißer Farbe sind grob geringelt und unterseits braun punktiert durch die Austrittsstellen der Wurzeln. Die auf dem Querschnitte 2 mm breite Rinde ist durch eine feine Kernscheide von dem blaßgelblichen Gefäßbündelcylinder getrennt. Geruch veilchenartig, Geschmack nicht eben aromatisch, etwas kratzend.

### Rhizoma Tormentillae.

Tormentill wurzel.

Das höckerig-knollige, braune, bis 8 cm lange und bis 2,5 cm dicke Rhizom der Potentilla Tormentilla, größtenteils befreit von den langen, bis über 2 mm dicken Wurzeln. Das harte, holzige, rotbraune Gewebe ist von sehr derben, weißen Holzbündeln durchsetzt. Das Rhizom ist geruchlos; mit dem 40 fachen Gewichte Wasser gibt es eine braune Flüssigkeit von herbem Geschmacke, welche sich mit wenig Ferrosulfat blauschwarz färbt; fügt man Kalkwasser bei, so entsteht ein dunkelvioletter Niederschlag.

#### Rhizoma Veratri.

Weifse Nieswurzel.

Das dunkelbraune, aufrechte, bis 8 cm lange, bis 25 mm dicke Rhizom des Veratrum album, mit den gelblichen, höchstens 3 dm langen und ungefähr 3 mm dicken Wurzeln. Der Querschnitt des Rhizoms zeigt in geringem Abstande von der Oberfläche eine feine, bräunliche, gezackte Kernscheide, welche ein derbes, weißliches, stärkemehlreiches Gewebe einschließt. Dasselbe ist von zahlreichen, kurzen, unregelmäßig verlaufenden Gefäßbündeln durchzogen. Das Rhizom und die Wurzeln schmecken anhaltend scharf und bitter.

Vorsichtig aufzubewahren.

#### Rhizoma Zedoariae.

Zitwerwurzel.

Querscheiben oder Längsviertel des knolligen Rhizoms der Curcuma Zedoaria; erstere bis 4 cm Durchmesser und ungefähr 1 cm Dicke erreichend. Die hellgraue, nur 5 mm breite Rinde hängt nicht fest zusammen mit dem oft etwas helleren, nicht gelben, durch die Kernscheide scharf abgegrenzten und etwas eingesunkenen Gefäßbindecylinder. Geruch und Geschmack an Kampfer erinnernd, zugleich bitter.

### Rhizoma Zingiberis.

Ingwer.

Das handförmig verästelte, 2 cm breite, von den Seiten her zusammengedrückte Rhizom des Zingiber officinale, von der grauen Korkschicht höchstens an den gewöhnlich knollig gewölbten Seitenflächen befreit, an den übrigen Stellen längsrunzelig und weitläufig geringelt. Der körnige Querbruch zeigt zahlreiche braune Ölräume, gleichmäßig eingestreut in das graue Gewebe der nur 1 mm breiten Rinde und des auf dem Querschnitte elliptischen, bis etwa 2,5 cm breiten Gefäßbündelcylinders. Von sehr kräftigem Aroma.

Wird Syrupus Sennae cum Manna verordnet, so verabfolge man eine Mischung aus gleichen Teilen Syrupus Sennae und Syrupus Mannae.

Pharm. Germ. Il läst die mit dem Weingeist durchseuchteten Sennesblätter und den Fenchel mit 45 Teilen Wasser übergießen und einer 20 Minuten währenden Digestion aussetzen. Die vorgeschriebene Wassermenge reicht jedoch nicht aus, um ohne Pressung 35 Teile Kolatur zu gewinnen; sie ist in obiger Vorschrift auf 60 Teile zu erhöhen. Auch ist an die Stelle der kurzen Digestion eine 12 stündige Maceration getreten, welche für einen gesättigten Auszug erfahrungsmäßig völlig genügt. Der kalt gewonnene Auszug besitzt dieselbe Farbenintensität und auch fast gleiches spez. Gewicht mit dem durch kurze Digestion gewonnenen. Sein Geschmack ist aber viel angenehmer, weniger widrig, als der des letzteren, mit Harz beladenen. Zur Haltbarkeit des Syrups ist die Entfernung der aufgenommenen Eiweißmaterien notwendig, was durch einmaliges Aufkochen des kalt gewonnenen Auszugs erzielt wird. Die wieder erkaltete Flüssigkeit filtriert sehr klar. (Heiß bereitete Auszüge geben ein minder klares Filtrat.) Durch das Aufkochen hat sich eine ziemlich bedeutende Abscheidung gebildet, die man vor der Filtration gut absetzen lassen muß.

### Syrupus simplex.

Weifser Syrup.

| Sechzig Teile Zucker . |  |  |  | ٠ |  | 60  |
|------------------------|--|--|--|---|--|-----|
| geben mit              |  |  |  |   |  |     |
| Vierzig Teilen Wasser  |  |  |  |   |  | 40  |
| Hundert Teile Syrup .  |  |  |  |   |  | 100 |
| Er sei farblos.        |  |  |  |   |  |     |

### Unguenta.

Salben.

Bei der Bereitung der Salben ist in der Weise zu verfahren, daß die schwerer schmelzbaren Bestandteile für sich oder unter geringem Zusatze der leichter schmelzbaren Körper geschmolzen und die letzteren der geschmolzenen Masse nach und nach zugesetzt werden, wobei jede unnötige Temperaturerhöhung zu vermeiden ist.

Diejenigen Salben, welche nur aus Wachs oder Harz und Fett oder Öl bestehen, müssen nach dem Zusammenschmelzen der einzelnen Bestandteile bis zum vollständigen Erkalten fortwährend gerührt werden. Wasserhaltige Zusätze werden den Salben während des Erkaltens unter Umrühren beigemischt. Sollen den Salben pulverförmige Körper hinzugesetzt werden, so müssen diese als feinstes, wenn nötig geschlämmtes, Pulver zur Anwendung kommen und zuvor mit etwas Öl oder geschmolzener Salbe gleichmäßig und auß feinste verrieben sein.

Extrakte und Salze sind vor der Mischung mit dem Salbenkörper mit wenig Wasser anzureiben oder in Wasser zu lösen, mit Ausnahme von Tartarus stibiatus, welcher als ganz feines, trockenes Pulver zugemischt werden muß.

Alle Salben müssen eine gleichmäßige Beschaffenheit haben, dürfen nicht ranzig riechen, noch Schimmelbildung zeigen.

#### Unguentum Cerussae.

Bleiweifssalbe.

| Zu bereiten aus                      |    |
|--------------------------------------|----|
| Drei Teilen Bleiweiß                 | 3  |
| Sieben Teilen Paraffinsalbe          | 7  |
| Eine sehr weiße Salbe.               |    |
|                                      |    |
| Unguentum Cerussae camphoratum.      |    |
| Kampferhaltige Bleiweifssalbe.       |    |
| Zu bereiten aus                      |    |
| Fünfundneunzig Teilen Bleiweißsalbe  | 95 |
| Fünf Teilen gepulverten Kampfers     | 5  |
| Sie sei weiß, nach Kampfer riechend. |    |

## B. Monatsbericht.

## Allgemeine Chemie.

Über Aldehydblau, einen neuen blauen Farbstoff, berichten L. Gattermann und G. Wichmann. Dasselbe wird erhalten durch Einwirkung von Paraldehyd auf Pararosanilin in der Kälte und stellt ein dunkelblaues Pulver dar, welches beim Reiben oder Drücken einen schönen bronzefarbenen Metallglanz zeigt. Es ist in Wasser und Alkohol äußerst leicht löslich, konnte jedoch nicht im krystallisierten Zustande erhalten werden; in Äther, Benzol, Ligroin etc. ist es unlöslich. Die empirische Formel desselben ist die eines Chinaldins  $C_{10}H_9N$ , nach der Pikrinsäureverbindung jedoch ist anzunehmen, daß es ein Polychinaldin, und zwar ein Trichinaldin  $(C_{10}H_9N)_3$ , ist.

Das Aldehydblau zeigt durchaus die Eigenschaften der Fuchsinfarbstoffe; beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure erhält man eine farblose Lösung, aus welcher Alkalien die Leukobase in Gestalt farbloser Flocken abscheiden. Letztere löst sich in Salzsäure farblos, färbt sich jedoch an der Luft bald blau und ninmt sofort die ursprüngliche tiefblaue Färbung wieder an, wenn Oxydationsmittel zugesetzt werden.

Zur praktischen Verwertung im großen ist der Farbstoff gegenüber anderen blauen Farben zu teuer und auch nicht sehr lichtbestündig. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 227.)

Nitrooxyzimtsäuren. Wenn man Benzaldehyd nitriert, den entstandenen Nitrobenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat zusammenschmilzt, die so erhaltene Nitrozimtsäure in die Amidosäure überführt, nochmals nitriert, diazotiert und durch Kochen mit Wasser hydroxyliert, so gelangt man zu verschiedenen Nitrooxyzimtsäuren, welche alle die Hydroxylgruppe in der Metastellung zur Carboxylgruppe enthalten. G. Luff hat diese Säuren, von denen strukturtheoretisch vier möglich sind, durch entsprechenden Wechsel in der Reihenfolge der vorerwähnten Operationen sämtlich dargestellt.

- 1. Orthonitrometaoxyzimtsäure 1:3:6, schmilzt bei 216°, ist äußerst schwer in heißem Wasser, Äther und Essigsäure löslich, sehr leicht in Alkohol. Aus heißem Alkohol und heißer Essigsäure bildet sie ein hellgelbes Pulver von mikroskopischen Nadeln.
- 2. Orthonitrocumarsäure 1:2:3, schmilzt bei 218°, ist leicht in heißem Wasser, Äther und verdünntem Alkohol löslich, schwer in kaltem Wasser und Benzol, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in hellgelben Nädelchen und schmeckt intensiv süß.
- 3. Symmetrische Metanitrooxyzimtsäure 1:3:5, hellgelbes Krystallpulver, schmeckt nicht süfs, ist in Wasser und wässerigem Alkohol schwer löslich und zersetzt sich vor dem Schmelzen.
- 4. Paranitrometaoxyzimtsäure 1:3:4, schmilzt bei 248°, ist in kaltem und heißem Wasser äußerst schwer löslich, desgleichen in kaltem Alkohol und Äther. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 291.)

Über den Säurecharakter der Salze der schweren Metalle. Br. Lachowicz hat schon früher gezeigt, daß die Salze der schweren Metalle mit organischen Basen Verbindungen eingehen, wobei erstere eine verschiedene Verbindungsfähigkeit zeigen. Weitere Untersuchungen über die Verbindungen der Metallsalze mit organischen Basen haben mehrere interessante Thatsachen ergeben, die sich vorzugsweise zur Trennung der Basen von einander verwerten lassen. Je stärker die Basen sind, mit desto mehr Salzen gehen sie Verbindungen ein. Salze, die sich mit schwächeren Basen vereinigen, verbinden sich auch mit stärkeren, nicht aber umgekehrt. Es lassen sich die Salze in nachstehender Weise tabellarisch ordnen, wobei die Basen, mit denen sie Verbindungen eingehen, mit + bezeichnet sind:

|  | Amine<br>der<br>Fett-<br>reihe | Pipe-<br>ridin,<br>Pyridin,<br>Chinolin | Anilin | To-<br>luidine | Methyl-<br>anilin | Di-<br>methyl-<br>anilin | β-Naph-<br>thylamin | α-Naph-<br>thylamin | Di-<br>phenyl<br>amin |
|--|--------------------------------|---|--------|----------------|-------------------|--------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|
| $Zn(NO_3)_2$ .   | +                              | +                                       |        |                |                   |                          |                     |                     |                       |
| $ZnSO_4$   | +                              | +                                       | +      |                |                   |                          |                     |                     |                       |
| $ZnCl_2$   | +                              | +                                       | +      | +              |                   |                          |                     |                     |                       |
| $\left. \begin{array}{c} {\rm Pb(NO_3)_2} \\ {\rm Cu(NO_3)_2} \end{array} \right\}.$ | +                              | +                                       | +      | +              | schwer            | schwer                   |                     |                     |                       |
| CuSO <sub>4</sub>  | +                              | +                                       | +      | +              | +                 |                          | +                   |                     | ,                     |
| $HgCl_2 \dots$   | +                              | +                                       | +      | +              | +                 | schwer                   | +                   |                     |                       |
| CuCl <sub>2</sub>  | +                              | +                                       | +      | +              | +                 | schwer                   | +                   | schwer              |                       |
| AgNO <sub>3</sub>  | +                              | +                                       | +      | +              | +                 | +                        | +                   | +                   |                       |

Die korrespondierenden Basen und Salze, welche mit dem Zeichen + versehen sind, geben in wässeriger Lösung mit einander geschüttelt einen Niederschlag, der von verschiedener Zusammensetzung sein kann.

Die Entstehung dieser Verbindungen erklärt Verfasser dadurch, daß den betreffenden Salzen ein gewisser Säurecharakter innewoline. Alle diese Salze werden zur Zeit als sogenannte neutrale betrachtet. Diese chemische Gleichwertigkeit steht aber durchaus im Widerspruche mit der verschiedenen Wärmetönung bei ihrer Bildung. Wenn überhaupt Wärme infolge der gegenseitigen Neutralisation der chemischen Energie einerseits des Metalls, andererseits der Säure entbunden wird. so kann, wenn man von verschiedener Basicität der Metalle ausgeht, nicht immer eine gleichwertige neutrale Verbindung entstehen. Je stärkere Energie die Base besitzt, desto mehr wird von der Energie der Säure neutralisiert. Je kleiner umgekehrt die Energie der Base ist, desto weniger kann sie von der Euergie der Säure neutralisieren, desto mehr Energie wird bleiben und wird der ganzen Verbindung einen sauren Charakter verleihen. - Unter "Energie" versteht Lachowicz die ganze einem Atom oder einer Atomgruppe innewohnende Kraft, welche neutralisiert werden kann. - Vergleicht man z. B. hinsichtlich der Wärmetönung folgende Chloride:

 $(K_2Cl_2) = 211,220 \text{ c.}$   $(CaCl_2) = 169,820 \text{ c.}$   $(ZnCl_2) = 97,210 \text{ c.}$  $(CuCl_2) = 51,630 \text{ c.}$ 

so sieht man, wie mit der steigenden Basicität des Metalles die Wärmetönung wächst. Bedeutet x die Energie von Cl<sub>2</sub>, so wird (H — ZnCl<sub>2</sub>) die noch nicht erschöpfte Energie der Cl<sub>2</sub> im ZnCl<sub>2</sub> vorstellen. Diese dem Chlor innewohnende Energie kann im Zinkchlorid nicht völlig neutralisiert worden sein, da sie, mit einem Metall von stärkerer Basis neutralisiert, wie z. B. mit Ca, 169,820 c. ausscheidet und die Neutralisation mit K sogar 211,220 c. beträgt. Kupferchlorid scheidet nur 51,630 c. aus, die Verbindung muß demnach saurer sein wie alle ihr vorhergehenden, wie sich dies auch durch das in der ersten Tabelle gezeichnete Verhalten gegenüber den organischen Basen deutlich ausspricht. (Journ. f. prakt. Chemie 1889, p. 99.)

Paradiäthylbenzol  $C_6H_4C_2H_5$ .  $C_2H_5$  erhielt A. Voswinkel nach der bekannten Friedel-Crafts'schen Methode neben der Metaverbindung auf synthetischem Wege. Das Paradiäthylbenzol ist eine ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmen, aromatischem Geruch, welche bei 182 bis 183° siedet und bei -20° noch nicht erstarrt. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das Paradiäthylbenzol zu Paraäthylbenzoësäure und Terephtalsäure oxydiert. Verfasser stellte ferner die p-Diäthylbenzolsulfosäure, sowie verschiedene Salze und sonstige Derivate derselben dar. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 315.)

Oxydation des Milchzuckers. Die bisher ausgeführten Oxydierungen des Milchzuckers durch Salpetersäure, Halogene oder andere Agentien lieferten stets nur Oxydationsprodukte, die höchstens sechs Kohlenstoffatome enthielten. Emil Fischer und J. Meyer haben jedoch gefunden, das bei vorsichtiger Oxydation von Milchzucker mit Bromwasser eine neue Säure erhalten wird, welche den gesamten Kohlenstoffgehalt des Milchzuckers enthält. Die so dargestellte Lactobionsäure  $C_{12}H_{22}O_{12}$  bildet einen farblosen, stark sauer reagierenden Syrup, welcher kohlensaure Salze leicht zersetzt. Sie ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol und kaltem Eisessig recht schwer löslich, in Äther unlöslich. Das bei 105 ogetrocknete Calciumbezw. Baryumsalz hat die Formel  $Ca(C_{12}H_{21}O_{12})_2$  resp.  $Ba(C_{12}H_{21}O_{12})_2$ .

Die reine Säure verändert alkalische Kupferlösung auch beim Kochen nicht. Erwärmt man sie aber nur kurze Zeit mit verdünnten Mineralsäuren, so besitzt die Lösung ein starkes Reduktionsvermögen, weil die Säure dabei in Galaktose und Glukonsäure zerfällt:

 $C_{12}H_{22}O_{12} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_7.$ Lactobiousaure

(Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 361.)

Über Mannose berichten Emil Fischer und Jos. Hirschberger. Die Mannose  $C_6H_{12}O_6$  entsteht durch Oxydation des Mannits mit verdünnter Salpetersäure und wird durch nascierenden Wasserstoff in letzteren zurückverwandelt, z. B. bei der Behandlung mit Natriumamalgam. Durch Äther wird die Mannose in amorphen weißen Flocken ausgefällt, welche sich beim längeren Stehen unter absolutem Alkohol in eine vollständig harte, farblose, leicht zerreibliche Masse verwandeln. Diese hält sich im Exsiccator unverändert, ist aber so hygroskopisch, daß sie an feuchter Luft sehr bald zerfließt. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 365.)

Als eine Verbesserung der Kjeldahl'schen Methode der Stickstoffbestimmung empfiehlt Prof. J. W. Gunning, an Stelle der Schwefelsäure, womit die organische Substanz bis zur möglichst vollständigen Lösung behandelt wird, eine Mischung aus 1 Teil Kaliumsulfat und 2 Teilen Schwefelsäure zu verwenden. Diese Mischung ist bei gewöhnlicher Temperatur halbfest, schmilzt aber leicht bei geringer Erwärmung und läfst sich dann als eine Flüssigkeit ausgießen. 20 bis 30 ccm dieser Mischung werden auf 50 bis 10 mg der organischen Substanz verwandt und sonst wie üblich verfahren. Die vom Verfasser mitgeteilten analytischen Beläge zeigen die erhaltenen guten Resultate. (Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chem. en Toxikol. 1889, p. 35.)

Salicylsaures Zink, welches mehr und mehr in Gebrauch kommt, bereitet man nach L. van Itallie folgendermaßen: 34 g salicylsaures Natrium und 29 g Zinksulfat werden mit ungefähr 125 g Wasser einige Minuten gekocht. Nach Abkühlung bringt man den Krystallbrei auf ein Filter, wäscht ihn einigemal mit geringen Mengen Wasser ab und krystallisiert dann aus kochendem Wasser das Zinksalicylat um. Dasselbe krystallisiert in glänzenden, farblosen Blättchen, welche Lackmuspapier röten, Kongopapier aber nicht verändern. (Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chem. en Toxikol. 1889, p. 40.)

Über die Prüfung des Glases durch Farbreaktionen berichtet F. Mylius. Es ist schon oft beobachtet worden, daß Lösungen organischer Farbstoffe bei der Auf bewahrung in Glasgefäßen ihre Farbe wechseln. Rote Lackmuslösung wird blau, Lösungen von Phenolphtaleïn oder Hämatoxylin purpurrot; diese Veränderungen werden hervorgerufen durch das Alkali, welches bei der Wirkung des Wassers auf das Glas frei wird. Verfasser fand ferner, daß eine wässerige Jodlösung beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Glasröhren innerhalb weniger Wochen völlig entfärbt wird. Das Alkali des Glases wirkt hier im Sinne der Gleichung:

 $6\text{NaOH} + 6\text{J} = 5\text{NaJ} + \text{NaJO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}.$ 

Die Farbe des Jods tritt wieder auf, wenn die Flüssigkeit mit

Schwefelsäure angesäuert wird.

Bezüglich ihrer Wirkung folgen sich die verschiedenen Glassorten in abnehmender Reihe: Bleikrystallglas, Thüringer Glas, Thermometerglas aus Jena, Böhmisches Glas. Farbstofflösungen lassen sich, wie Mylius gefunden hat, zweckentsprechend verwenden zur Prüfung des Glases auf Hygroskopicität, indem man das freiwerdende Alkali in ein gefärbtes Salz überführt. Zu diesem Zwecke eignet sich als Indikator das Eosin und besonders das Jodeosin, dessen Alkaliverbindung in durch-

fallendem Lichte purpurrot erscheint. Das Reagens wird bereitet, indem man Äther zur Sättigung mit Wasser schüttelt und dann in je 100 ccm der Flüssigkeit 0,1 g Jodeosin löst. Glasgegenstände, die auf Angreifbarkeit durch Wasser geprüft werden sollen, werden mit Wasser, Alkohol und zuletzt mit Ather sorgfältig abgespült und kommen dann noch ätherfeucht mit der Eosinlösung in Berührung. Nach 24 Stunden werden sie mit Äther abgespült und zeigen nun je nach der Angreifbarkeit die Oberfläche mit einer mehr oder weniger intensiv gefärbten Schicht Die Reaktion verläuft hierbei in zwei Phasen:

> 1. Na<sub>2</sub>O(SiO<sub>2</sub>)  $x + H_2O = 2NaOH + x SiO_2$ : 2.  $2\text{NaOH} + \text{C}_{20}\text{H}_8\text{J}_4\text{O}_5 = \text{C}_{20}\text{H}_6\text{Na}_2\text{J}_4\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Jodeosin Jodeosin-Natrium

Die große Empfindlichkeit der Methode erlaubt, schon geringe Ver-

änderungen der Glasoberfläche dem Auge kenntlich zu machen.

Wird ein Glasrohr der Elektrolyse unterworfen, so nimmt die Oberfläche, welche mit der Anode in Verbindung stand, keinen Farbstoff aus der Eosinlösung auf, da in der elektrolytisch erzeugten Kieselsäureschicht die Alkalien fehlen. Dagegen färbt sich die Oberfläche, welche mit der Kathode verbunden war, bei der Prüfung stark rot, was dafür spricht, daß in dieser Schicht der Gehalt an Alkali während der Elektrolyse

Durch die Eosinreaktion kann man ferner den Nachweis führen, daß dem schlechtesten Glase auch ohne Elektrolyse eine völlig widerstandsfähige Oberfläche gegeben werden kann. Eine mehrtägige Behandlung alkalireicher Glasröhren mit kaltem Wasser läfst auf dem Glase eine ausgelaugte, für Wasser durchlässige Schicht entstehen, welche beim Erhitzen auf 300 bis 400° unter Gewichtsverlust undurchdringlich wird und das Glas vor dem Angriff des Wassers dauernd schützt. Die Eosinlösung erzeugt damit auch bei monatelanger Berührung keine Färbung, während das ursprüngliche oder nur auf 100° erhitzte Rohr schon nach wenigen Stunden eine starke Rotfärbung annimmt. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 310.)

Diphenoläther und Dinitrodiphenoläther stellte R. Hirsch dar. Diphenoläther. 20 g Diphenol, 12 g Kaliumhydroxyd. 35 g Jodäthyl und 150 g Alkohol werden 2 Stunden am Rücktlufskühler gekocht. Die Bildung des Äthers erfolgt glatt; derselbe scheidet sich beim Erkalten aus und wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig in bei 174 bis 1760 schmelzenden Nadeln erhalten.

Dinitrodiphenoläthyläther wird erhalten durch Nitrierung mittels Salpetersäure des in Eisessig gelösten Diphenoläthyläthers. Wird aus Alkohol, besser aus Eisessig umkrystallisiert und bildet bei 192 bis 193 ° schmelzende Krystalle. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 335.)

Zur Kenntnis der Nebenalkaloide des Cocaïns. Wie Liebermann und Giesel vor einiger Zeit (Archiv 1889, p. 80) mitteilten, erhält man bei dem Kochen der Nebenalkaloide des Cocaïns mit Salzsäure in allen Fällen leicht eine Spaltung derselben in Ecgonin und die betreffenden Säuren. Dies Verhalten war, wie A. Einhorn nunmehr berichtet, der Technik bereits vorher bekannt, wurde aber geheim gehalten. Aus dem Rückstand einer so behandelten Alkaloidlösung, welcher nach Entfernung des Alkohols und Athers, die zur Ausscheidung des Ecgonins als salzsaures Salz zugesetzt wurden, und nach Absaugen des auskrystallisierten Ecgoninchlorhydrats als syrupöse Masse zurückblieb, erhielt Verfasser ein in glänzenden weißen, bei 220,5 0 schmelzenden Nädelchen krystallisierendes Alkaloid. Die Analyse ergab die Zusammensetzung  $C_{26}H_{32}N_3ClO$ , so daß die neue Verbindung wohl als der chlorhaltige Abkömmling eines Alkaloids anzusprechen ist, welches, wie das bisher nur sehr selten konstatiert worden ist, 3 Stickstoffatome enthält. Verfasser will dies Alkaloid in den amorphen Nebenalkaloiden des Cocaïns aufsuchen. Die chlorhaltige Verbindung enthält das Chlor sehr fest gebunden und wird selbst beim Erwärmen mit einer Silbernitratlösung nicht verändert. Mit den Halogenwasserstoffsäuren bildet sie Salze, von denen das bromwasserstoffsaure Salz C26H32N3ClO.3HBr aus Methylalkohol in weißen, sternförmig gruppierten Prismen krystallisiert. Es schmeckt intensiv bitter. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 399.)

Die Einwirkung von Schwefel auf die Toluidine studierte L. Gattermann. Erhitzt man 100 g p-Toluidin mit 60 g Schwefel im Olbade auf etwa 185°, so beginnt nach einiger Zeit eine lebhafte Schwefelwasserstoffentwickelung, welche nach ungefähr 24 Stunden beendigt ist. Das feste Reaktionsprodukt wird mit Wasserdampf behandelt, bis kein unangegriffenes Toluidin mit den Dämpfen mehr übergeht. Der feste, nicht flüchtige Rückstand liefert beim Auskochen mit Essigsäure oder verdünntem Alkohol eine in schönen, schwach gelb gefärbten Nadeln krystallisierende Substanz, welche bei 1910 schmilzt, das Thiotoluidin C14H12N2S. Dasselbe entsteht nach der Gleichung:

$$2 C_6 H_4 {<} {{\rm NH_2}\atop {\rm CH_3}} + 4 S = 3 H_2 S + C_{14} H_{12} N_2 S.$$
 Toluidin

Die alkoholische Lösung des Thiotoluidins fluoresciert prächtig blau. Nebenbei wird eine in Alkohol unlösliche Base gebildet, die Primulinbase, welche auf 2 Toluidinreste 2 Atome Schwefel enthält und nach folgender Gleichung entstanden zu sein scheint:

$$2C_6H_4{<}\frac{NH_2}{CH_2}{+}6S = 4H_2S + C_{14}H_{10}N_2S_2.$$

Schwefel und o-Toluidin liefern ebenfalls eine Thiobase, welche aus Alkohol in gelben Blättern vom Schmelzpunkte 1200 krystallisiert und welche die gleiche Zusammensetzung wie die aus p-Toluidin erhaltene besitzt. Dieselbe gibt mit Brom ein Additionsprodukt  $C_{14}H_{12}N_2S$ . Br2, welches aus Essigsäure in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkte 190  $^\circ$ krystallisiert. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 422.)

Meconin C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, welches neben Cotarnin als Spaltungsprodukt des Narcotin entsteht, wenn man letzteres längere Zeit mit Wasser erhitzt, und welches fertig gebildet im Opium vorkommt, fand M. Freund auch in Hydrastis canadensis. Es wurde in geringer Menge erhalten beim Ausschütteln des Extraktes der Wurzel von Hydrastis canadensis mit Äther. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 459.)

Über Kondensation von Benzylcyanid und seinen Substitutions-produkten berichtet H. V. Frost. Vermischt man Benzylcyanid C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. CH<sub>2</sub>CN mit Bittermandelöl und fügt das Claisen'sche Kondensationsmittel — alkoholische Natriumäthylatlösung — unter Schütteln hinzu, so erstarrt die Mischung zu Krystallen von Phenylzimtsäurenitril  $C_6H_5 - CH = C(C_6H_5) - CN$ . Aus siedendem Alkohol krystallisiert die Substanz in weißen Blättchen, welche bei 86° schmelzen. In Schwefelkohlenstofflösung addiert das Nitril glatt 2 Atome Brom, indem es sich in ein weißes Pulver der Formel  $C_6H_5$  — CHBr — CBr( $C_6H_5$ )CN verwandelt. Durch Verseifung des Nitrils mit alkoholischer Kalilauge wird die Phenylzimtsäure erhalten. Unter obigen Bedingungen liefert das Benzylcyanid auch mit den Nitrobenzaldehyden entsprechende Kondensationsprodukte, z. B. mit Metanitrobenzaldehyd die Verbindung:  $C_6H_4(NO_2)$  — CH = C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) — CN, welche bei 133° bis 134° schmelzende gelbe Krystalle

bildet. Analoge Verbindungen lassen sich ferner erzielen, wenn an Stelle des Benzaldehyds Furfurol oder Anisaldehyd verwendet werden.

Ebenso glatt verläuft die Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzylcyanid, wenn die Reaktion mittels des Claisen'schen Kondensationsmittels bewirkt wird. Wird Benzylcyanid mit Amylnitrit und Natriumäthylat gemischt, so erstarrt die Mischung unter starker Erwärmung zu einem Krystallbrei. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH_2CN + C_5H_{11}ONO + C_2H_5ONa \\ \text{Benzylcyanid} & \text{Amylnitrit} & \text{Natriumāthylat} \\ = C_6H_5 - (CN)C = NONa + C_5H_{11}OH + C_2H_5OH. \\ \text{Isonitrosobenzylcyanidnatrium} \end{array}$$

Es scheidet sich hierbei das Natriumsalz des Isonitrosobenzylcyanids krystallinisch aus. Dasselbe ist in Wasser leicht, in Alkohol ziemlich leicht löslich.

Das aus dem Natriumsalze abgeschiedene freie Isonitrosobenzylcyanid ist in Alkohol, Äther und heißem Wasser leicht löslich und krystallisiert

in schönen, weißen Blättchen, die bei 1290 schmelzen.

Das Kaliumsalz wurde erhalten unter Anwendung des Kaliumäthylats, das Kupfersalz  $(C_6H_5-(CN)C=NO)_2Cu$  als blaugrüner Niederschlag durch Fällung einer Lösung des Natriumsalzes mit Kupfersulfat. (Liebig's Annalen d. Chemie 1889, Bd. 250, p. 156.)

C. J.

## Physiologische Chemie.

Zur Kenntnis der Kohlehydrate im normalen Harn. Von Dr. N. Wedenski aus St. Petersburg. Die alte Streitfrage, ob der normale Harn Kohlehydrate enthält, ist in neuerer Zeit, besonders durch die Arbeiten von L. von Udránszky, zu einem endgiltigen Abschlusse gelangt und das Vorkommen von geringen Mengen von Kohlehydraten im normalen Harn mit Sicherheit festgestellt. Dagegen fehlten bisher noch genauere Ermittelungen über die Natur dieser Kohlehydrate im Harn. Land wehr hat im Jahre 1885 ein dextrinartiges Kohlehydrat, das tierische Gummi, dargestellt und Baumann fand, dass die Kohlehydrate aus sehr verdünnten wässerigen Lösungen leicht in Form ihrer ganz unlöslichen Benzoylverbindungen abgeschieden werden können und dafs jeder normale Harn beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge Niederschläge solcher Benzoylverbindungen liefert. Verfasser hat nun diese Beobachtungen Baumann's weiter geführt und empficht zur Abscheidung der Kohlehydrate aus dem Harn, den frischen Harn mit wenig Natronlauge zu versetzen und von den ausgeschiedenen Phosphaten abzufiltrieren, dann zu dem Filtrate (auf 100 ccm des Harns) weitere 25 bis 40 ccm Natronlauge von 10 bis 12 Proz. zuzusetzen und zugleich 3 bis 5 ccm Benzoylchlorid hinzuzufügen, dann diese Mischung so lange zu schütteln, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden ist. Die Menge der zu verwendenden Natronlauge ist immer abhängig von der Menge des Benzoylchlorids und hat man dabei zu beachten, dass nach Beendigung der Einwirkung die Reaktion der Flüssigkeit stets alkalisch sei. Während des Schüttelns wird das Gefäß mit kaltem Wasser gekühlt. Der gebildete Niederschlag stellt ein schwach gelbliches, undeutlich krystallinisches Pulver dar, das bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion auf dem Filter ausgewaschen, dann über Schwefelsäure getrocknet wird. Bei 400 beginnt er zu erweichen, schmilzt aber erst über 60°. Die Menge der Benzoylverbindungen, welche aus dem Harn gewonnen werden können, ist sowohl bei verschiedenen Personen als auch bei ein und derselben Person je nach Tageszeit und anderen Bedingungen ungleich. Die Ausbeute betrug zwischen 0,138 bis 1,309 g auf 100 ccm Harn. — Weitere Untersuchungen über den Nachweis von Kohlehydraten im Menschenharn sind von Dr. L. von Udránszky angestellt worden, über welche wir bereits in diesem Jahrgange dieser Zeitschrift Seite 90 berichtet haben.

Über den Einflus des Äthylalkohols auf den Stoffwechsel des Menschen. Von Dr. II. Keller in Rheinfelden. Verfasser hat, da die bisherigen Versuche am Menschen über den Einflus des Alkohols auf den Stoffwechsel keine zuverlässigen Resultate ergaben, weil bei denselben die Nahrung keine ganz gleichmäßige war, an sich selbst sieben Tage lang, unter genauer Regelung der Lebensweise, Versuche angestellt, welche sich besonders damit befasten, festzustellen, ob bei Alkoholzufuhr eine Vermehrung der Phosphorsäureausscheidung und Chlorausscheidung stattfinde, und ob das gesteigerte Kochsalzbedürfnis vielleicht durch eine Kochsalz entziehende Wirkung des Alkohols erklärt werden könnte. Aus diesen Versuchen geht hervor:

1. dass eine erhebliche diuretische Wirkung am Alkoholtage,

 dagegen eine geringe Verminderung der Stickstoffausscheidung eintritt, welche letztere vielleicht aus einer durch den Alkohol bewirkten Störung der Verdauung und Resorption zu erklären ist,

3. daß sich eine Vermehrung der Phosphorsäure-Ausscheidung

nicht, sondern nur Schwankungen feststellen ließen,

4. daß eine nicht unbedeutende Vermehrung der Chlorausscheidung stattfand.

(Zeitschr. f. physiol. Chemie 13, p. 1 u. 2.)

Über die Chinäthonsäure. Von Dr. Victor Lehmann. (Mitgeteilt von A. Kossel.) Das Phenethol gehört bekanntlich zu denjenigen Substanzen, welche beim Durchgang durch den tierischen Organismus mit Glykuronsäure gepaart werden. Nach dem Eingeben dieser Substanz findet sich im Harn eine Säure, die A. Kossel Chinäthonsäure genannt hat. Verfasser hat die Untersuchung über die Konstitution dieser durch eigentümliche Doppelsalzbildung ausgezeichneten Substanz ausgeführt.

Aus der Neigung dieser Säure, mit den Salzen gepaarter Schwefelsäuren schwer lösliche Doppelverbindungen zu bilden, ergibt sich folgende zweckmäßige Darstellungsweise: Der nach Fütterung mit Phenethol gelassene Harn der Versuchstiere wird eingedampft, darauf mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit Essigäther ausgeschüttelt. Der abgetrennte Essigäther wird mit überschüssigem kohlensauren Baryt versetzt und abdestilliert, der Rückstand mit Wasser zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und das Filtrat bis auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach mehrtägigem Stehen krystallisieren die Barytdoppelsalze heraus. Dieselben werden abfiltiert, aus Wasser umkrystallisiert und in heißem Wasser gelöst. Zu der Lösung fügt man vorsichtig eine Lösung von neutralem schwefelsauren Kalium, so lange noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryum sich bildet. Die aus demselben abfiltrierte Flüssigkeit dampft man zur Trockne ein und extrahiert den Rückstand mit siedendem starken Alkohol. Die Kalisalze gehen in den Alkohol über. Das chinäthonsaure Kali krystallisiert aus der heiß filtrierten alkoholischen Lösung beim Erkalten aus, die Kalisalze der gepaarten Schwefelsäuren bleiben in Lösung und werden nach dem Abdestillieren des Alkohols gewonnen. Dieselben stellen ein Gemisch dar von solchen ätherschwefelsauren Salzen, die normalerweise im Harn auftreten, und solchen, die aus dem gefütterten Phenol gebildet sind. Zu den ersteren gehören Phenolschwefelsäure und Indoxylschwefelsäure, welch letztere in beträchtlicher Menge aus dem Gemisch dargestellt wurde.

Zur Darstellung der freien Chinäthonsäure wurde das Kalisalz in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und die Lösung mit Essigäther ausgeschüttelt, der Essigäther unter Zusatz von kohlensaurem Baryt abdestilliert. Das zurückbleibende Barytsalz wurde durch Schwefelsäure unter Vermeidung eines Überschufses vom Baryt befreit, worauf die Säure aus der eingedampften Flüssigkeit krystallisierte. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 146°. Ihre Formel ist C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>. — Die Versuche über die Spaltung der Chinäthonsäure bestätigen die obige Formel. Es fragt sich nun, ob der in das Phenethol eingetretene Sauerstoff sich am Benzolkern befindet oder ob er zur Oxydation der Äthylgruppe verwandt Für die Beantwortung dieser Frage dürfte die vom Verfasser früher aufgefundene Thatsache entscheidend sein, daß sich bei der Spaltung von Chinäthonsäure durch Jodwasserstoff Hydrochinon, bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln sehr leicht und in großer Menge Chinon bildet. Diese Reaktionen beweisen, das das aromatische Spaltungsprodukt ein Derivat des Hydrochinons ist, daß ihm demgemäß folgende Konstitution zukommt:

 $C_6H_4 < {}_{OH}^{OC_2H_5}$ 

Diese Substanz, das Paraoxyphenethol oder der Äthyläther des Hydrochinons, wurde bereits von Wichelhaus und von Hantzsch dargestellt. Die Eigenschaften der von diesen Autoren beschriebenen Substanz stimmen anscheinend mit dem von Kossel und Lehmann erhaltenen Körper überein. Der Schmelzpunkt des Paraoxyphenethols liegt bei 66°, der des aus Äther krystallisierten Spaltungsproduktes der Chinäthonsäure bei 62° bis 63°.

Die Konstitution der Chinäthonsäure ist demnach folgende:

 $C_6H_4 < {}^{OC_2H_5}_{C_6H_9O_7}.$ 

(Zeitschr. f. physiol. Chemie 13, p. 1 u. 2.)

Über die antiseptische Wirkung der Gallensäuren. Von Dr. Ph. Limbourg. Es herrschte bisher noch eine gewisse Unklarheit darüber, ob die Galle oder die Gallensäuren eine Wirkung auf die Fäulnis im Darmkanal ausüben resp. ob ihnen antiseptische Wirkungen zukommen. Maly und Emich (1883), sowie Lindberger haben aus mikroskopischen Untersuchungen und dem Auftreten von Fäulnisgeruch Schlüsse über die Beeinflussung der Fäulnis durch Galle und Gallensäuren zu ziehen gesucht. Bekanntlich bewirkt eine Unterbindung des Ductus choledochus neben Störungen der Fettresorption eine Vermehrung der Fäulnis im Darm. Diese abnorme Darmfäulnis tritt jedoch nur dann ein, wenn die Nahrung gewisse Anforderungen an die Thätigkeit des Darmkanals stellt. Enthält die Nahrung nur Eiweiß und Kohlehydrate, so macht sich nach Abschluß der Galle vom Darm keine Störung bemerkbar, wenn dieselbe aber zum großen Teil aus Fett besteht, so treten Symptome einer Erkrankung der Darmschleimhaut ein, die unter Behinderung der Fettresorption und abnormer Fäulnis des Darminhaltes verläuft und zu Inanitionserscheinungen, ja zum Tode des Tieres führen kann. Bidder und Schmidt sind zu der Ansicht gekommen, daß solche Erscheinungen durch den Fortfall einer in normalen Verhältnissen vorhandenen antiseptischen Wirkung der Galle veranlasst werden.

Verfasser ist der Meinung, daß es bei Prüfung einer derartigen fäulniswidrigen Wirkung nicht darauf ankomme, zu entscheiden, ob die Galle in irgend einer Konzentration die Fäulnis völlig aufhebt oder nicht, sondern es sei festzustellen, ob dieselbe den chemischen Prozefs der Fäulnis in irgend einer Weise modifiziert; ob sie bewirkt, daß die Spaltung der Nahrungsstoffe in einer besonderen Richtung verläuft, ob sie

dieselbe verlangsamt oder teilweise verhindert. Ein Urteil hierüber aber können nur quantitative Bestimmungen verschaffen. Verfasser hat es nun unternommen, die fäulnishemmende Wirkung der Galle von neuem nach einer von Hirschler veröffentlichten Methode zu untersuchen, welche es ermöglicht, gerade die ersten Zersetzungsprodukte der Eiweifsstoffe, die Amidosäuren, mit hinreichender Genauigkeit festzustellen. Diese Methode beruht darauf, dass durch die Phosphorwolframsäure eine Trennung zwischen zwei Gruppen von Fäulnisprodukten erzielt wird, zu deren ersterer die Propeptone und Peptone, zu deren letzterer die Amidosäuren gehören; indem die genannte Säure die erste Gruppe der Fäulnisprodukte fällt, die zweite nicht. Verfasser verwendete, um dem Darmkanal ähnliche Verhältnisse herzustellen, mit wässerigen Pankreas-auszügen vermischte Peptonlösungen und brachte Darmbakterien hinzu, indem er mit Hundefäces infizierte. Die Temperatur war der des Blutes annähernd gleich. Da von den Bestandteilen der Galle nur die Gallensäuren zu berücksichtigen waren, studierte Verfasser, um möglichst einfache Verhältnisse zu haben und eine genaue Dosierung zu erlangen, die Wirkung der Cholalsäure, die er aus Rindergalle krystallisierte und ziemlich rein darstellte. Da schon ein geringer Säuregrad die Fäulnis sehr einschränkt, stellte er neutrale Reaktion her und erzielte Abschluss

der Luft durch eine Ölschicht.

Die Versuche stellte Verfasser so an, daß er 4 g Pepton mit Wasser erwärmte, vom Ungelösten abfiltrierte, das Filtrat mit Pankreas versetzte und cholalsaures Natron hinzufügte. Die Menge des zugesetzten Pankreas-infuses war überall die gleiche, der Zusatz des cholalsauren Salzes unterblieb in den Kontrollportionen. Sämtliche einer Versuchsreihe angehörigen Portionen wurden in kleinen Kölbchen, die in einem großen auf Brutwärme erhitzten Wasserbad standen, gleichmäßig erwämt. Zur Analyse wurden 10 ccm von dem Versuchsquantum zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs, 40 ccm zur Ermittelung des durch Phosphorwolfram säure nicht fällbaren Stickstoffs, 50 ccm zur Ammoniakbestimmung verwendet. Die Stickstoffbestimmung geschah nach der Kjeldahl'schen Methode in der von Hirschler (Zeitschr. f. physiol. Chemie, 1887, XI, p. 25) beschriebenen Weise. Vor Beginn des Versuches wurde die Lösung analysiert. Nach 24 bis 48 Stunden wurde die Fäulnis in den einzelnen Portionen durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure unterbroch en. In denjenigen Fällen, bei denen die Fällung mit Phosphorwolframsäure der Stickstoffverbindung vorausging, wurde die zu untersuchende Lösung in folgender Weise verarbeitet: 40 ccm der ursprünglichen Flüssigkeit wurden mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, die 10 ccm Schwefelsäure enthielt, dann 40 ccm einer Lösung von phosphorwolframsaurem Natron hinzugefügt, mit Wasser auf 250 ccm verdünnt und filtriert. 50 ccm des Filtrats wurden nach Kjeldahl's Verfahren analysiert. Nach den in der Litteratur vorhandenen Angaben über die Ausscheidungsverhältnisse der Gallensäuren ist anzunehmen, daß im Darmkanal ähnliche Konzentrationen vorkommen, wie sie Verfasser in Anwendung brachte; weshalb daher auch eine Anwendung auf die Vorgänge im lebenden Organismus statthaft erscheint. Verfasser glaubt daher aus seinen Untersuchungen folgern zu müssen, daß die Gallensäuren eine antiseptische Wirkung im Darme entfalten und hierdurch den Zerfall der stickstoffhaltigen Nahrungsstoffe zu einfachen, für die Ernährung wenig vortheilhaften oder direkt schädlichen Verbindungen verlangsamen. (Zeitschr. f. physiol. Chemie, XIII, p. 1 u. 2.)

Die physiologischen Wirkungen des Paraxanthins. Von Dr. Georg Salomon. Verfasser ist durch die Mitteilungen von Filehne über die

giftigen Eigenschaften des Theobromins zur toxikologischen Prüfung des Paraxanthins veranlasst worden. Zunächst bestimmte ihn die Isomerie des Theobromins und Paraxanthins dazu, die Wirkungen des letzteren auf den Organismus des Frosches zu studieren. Nebenbei kam für ihn noch in Betracht, dass von gut charakterisierten basischen Produkten des normalen Stoffwechsels bisher nur zwei als giftig erkannt worden sind. nämlich das Xanthin und das von A. Gautier im Rindfleisch entdeckte Xanthokreatin. Das Paraxanthin ist bekanntlich ein krystallisierender Bestandteil des normalen menschlichen Urins und man kann bei ihm. ebenso wie beim Xanthin, Theobromin und Caffein, eine centrale und eine periphere (muskuläre) Wirkung unterscheiden. Die Versuche wurden mit Rana esculenta angestellt, und zwar teils durch Einspritzen des mit etwas Natronlauge in Wasser gelösten Paraxanthins, teils durch innere Darreichung dieser Lösung. - Verfasser konstatierte dabei, daß das Paraxanthin ganz ähnliche giftige Wirkungen hervorruft wie das Theobromin und das Xanthin, nur scheint die letale Gabe des ersteren etwas niedriger als die der beiden letzteren zu sein. (Zeitschr. f. physiol. Chemie

XIII, p. 1 u. 2.)

Über die densimetrische Bestimmung des Eiweißes im Harn berichtet Dr. H. Záhor in der Zeitschr. f. physiol. Chemie XII, 6, p. 484 ff.: Die Methode beruht auf der von Lang zuerst veröffentlichten, von Häbler und Bernhardt bestätigten Annahme, dass das im Harn befindliche Eiweiss aus der Dichteabnahme berechnet werden kann, welche bei der Entfernung des Eiweißes aus der betreffenden Flüssigkeit eintritt, und daß der Faktor, mit welchem man die Dichteabnahme zu multiplizieren hat, wenn man die Eiweißmenge finden will, eine konstante Größe ist. Gegen die Richtigkeit dieser letzteren Annahme hat Budde sehr schwerwiegende theoretische Bedenken geltend gemacht, deren Tragweite für die praktische Ausführung des Verfahrens ermittelt sein mußte, bevor an die Ausführung des Prinzips gedacht werden konnte. Prof. Huppert und der Verfasser haben nun gemeinschaftliche bez. Untersuchungen angestellt, welche ergeben haben, daß der Faktor in der That nicht konstant ist. Dies gelte aber nur von Flüssigkeiten, welche reich an Eiweiss sind und bei welchen die Dichteabnahme eine bedeutende sei, bei den eiweißarmen Harnen aber ließe sich bei der densimetrischen Bestimmung des Eiweißes ein konstanter Faktor sehr wohl anwenden. Wiewohl nun der Faktor an sich keine konstante Größe ist, so kommt man, wenn man ihn als konstant annimmt, ebensoweit, wie wenn man ihn für jeden einzelnen Fall berechnet, und erspart sich dabei diese umständliche Berechnung. Da der Faktor der Quotient ist aus Eiweißmenge und Dichtedifferenz, so wird er je nach der Art, wie diese beiden Größen bestimmt worden sind, verschieden ausfallen und wird daher derjenige Faktor der richtigere sein, bei welchem diese Bestimmungen den relativ größten Grad der Genauigkeit erreichen. Häbler hat ihn zu 210 gefunden, aus den Beobachtungen von Lang berechnet er sich zu 366.8, von Bernhardt zu 435, von Budde zu 421. Verfasser hat mit dem Faktor 400 gerechnet; er glaubt, dass die übrigen aufgestellten Faktoren nach ungenauen Methoden ermittelt worden sind und führt darüber eingehenden Beweis. Das Verfahren, nach welchem man zu arbeiten hat, ist folgendes: Ein Teil des fraglichen Harns wird in einer Medizinflasche zur Koagulation des Eiweißes verwendet, und zwar indem man, nach der Ermittelung des Gewichtes, dieselbe ca. 15 Minuten in siedendes Wasser hängt und dann nach dem Erkalten den durch Verdampfen entstandenen Gewichtsverlust mit destilliertem Wasser ergänzt. Die hierauf folgende Filtration ist unter Vermeidung einer Verdunstung zu vollziehen und schliefslich wird, bei Einhaltung gleicher Temperatur, mit einem guten Aräometer, mit welchem

man noch die vierte Decimale bestimmen kann, das spez. Gewicht des ursprünglichen Harns und des oben erhaltenen Filtrates bestimmt. Hat man die Dichte ermittelt, so wird subtrahiert und die Differenz mit 400 multipliziert. Das Produkt gibt an, wie viel Gramm Eiweiß der Harn in 100 ccm enthält.

Über die Haycraft'sche Methode der Harnsäurebestimmung im Harne. Von Dr. August Herrmann. Verfasser hat eine vergleichende Untersuchung der Haycraft'schen und der Ludwig'schen Methode zur Bestimmung der Harnsäure im Harn unternommen und dabei gefunden, daß die erstere im Vergleich mit der letzteren zu hohe Resultate gibt und dass die Differenz um so größer sei, je konzentrierter der Harn ist. Dieses Mehr gegenüber der Ludwig schen Methode lasse sich jedoch nicht aus Verlusten erklären, welche man bei dieser haben könne und welche nach Ludwig's eigener Angabe nur 2 Proz. betragen. Auch könne dieser Verlust nicht zur Erklärung der Differenz herangezogen werden, da nach den Bestimmungen, welche Verfasser mit gewogenen Mengen chemisch reiner Harnsäure vorgenommen habe, man nach Haycraft auch 2 Proz. von der Harnsäure verliere. Daher könne man annehmen, dass durch die angewandte ammoniakalische Silberlösung außer der Harnsäure noch andere Substanzen, z. B. die Xanthinkörper, gefällt werden. Verfasser hebt hervor, dass die Gegenwart von Zucker im Harne die Bestimmung der Harnsäure nach Haycraft nicht stört und daß, wenn Eiweiß zugegen ist, man nicht nötig hat, dieses vorher aus dem Harn zu entfernen. Er meint schliefslich, dass diese Methode sich zur Anwendung besonders da empfehlen dürfte, wo es - wie bei klinischen Untersuchungen oder bei Reihen von vergleichenden Bestimmungen - nicht auf absolute Genauigkeit ankommt und nur eine Orientierung im Wechsel der Ausscheidungsverhältnisse der Harnsäure angestrebt wird, weil sie sehr leicht ausführbar sei und nur kurze Zeit in Anspruch nehme.

Nach Haycraft wird zur Bestimmung der Harnsäure im Harne folgendermaßen verfahren: Man trägt in 25 ccm Harn etwa 1 g doppelt-kohlensaures Natron in Substanz ein, macht ihn mit Ammoniak stark alkalisch und fügt etwas ammoniakalische Silberlösung hinzu. Den Harnsäureniederschlag filtriert man auf einem aus Glasscherben und Asbest zusammengestellten Filter mittels einer Saugpumpe ab, wäscht ihn silberfrei, löst ihn darauf auf dem Filter in Salpetersäure von 20 bis 30 Proz., die durch Kochen von salpetriger Säure befreit ist, wäscht die Lösung aus dem Filter und titriert in der Lösung das Silber nach Volhard mit Centinormalrhodanlösung. Die Zahl der verbrauchten Kubikcentimeter Rhodanlösung mit 0,00168 multipliziert, gibt die Menge der in 25 ccm Harn enthaltenen Harnsäure in Grammen an.

Über den Saccharomyces apiculatus. Von Dr. Carl Amthor. Der Saccharomyces apiculatus verhält sich vom physiologischen Standpunkt aus nach Rees wesentlich wie Saccharomyces ellipsoideus und S. cerevisiae. Nach den Beobachtungen von Rees kommt der S. apiculatus massenhaft bei der Weingärung vor. Wahrscheinlich veranlafst er in den meisten, wenn nicht in allen, Fällen die Weingärung und wird dann durch den S. ellipsoideus verdrängt. Hansen studierte die Lebensbedingungen des S. apiculatus eingehender und fand, daß er hauptsächlich auf reifen süßen Früchten vorkommt und keimt, dagegen nie oder nur sehr selten auf unreifen sich zeigt. Den Winter verbringt er in der Erde, in der Regel unter den Bäumen und Sträuchern, auf deren Früchten er sich im Sommer seine Nahrung verschafft. — In Bierwürze erzeugt er Untergärung, mit jedoch geringer

Alkoholerzeugung. Das Bier roch obstartig. Die Schaumdecke, welche bei der Gärung entstand, war schwächer wie bei anderen Saccharomyceten und die abgesetzte Hefe braun, nicht weiß, wie gewöhnlich, Der S. apiculatus ist noch nicht imstande, den Rohrzucker zu vergären, und wird in Konkurrenz mit dem S. cerevisiae von diesem schliefslich zurückgedrängt. Hansen stellte durch seine Untersuchungen fest, dass von S. cerevisiae und S. ellipsoideus eine grössere Anzahl von Rassen existiert, indem er nachwies, dafs verschiedene Hefen in gleich zusammengesetzten Nährlösungen verschiedenartige chemische Arbeit verrichten. Verfasser hat, da es ihm wahrscheinlich erschien, dass auch von S. apiculatus eine Anzahl von Rassen existieren, Untersuchungen nach dieser Richtung angestellt. Da nun Ascosporenbildung bei dieser Hefe noch nicht beobachtet wurde, andere Unterscheidungsmerkmale in morphologischer Hinsicht bei der Ähnlichkeit der Formen aber kaum gefunden werden können, so hat er die Wirkungen zweier aus Mosten verschiedener Gegenden stammenden Formen des S. apiculatus auf Nährflüssigkeit derselben Zusammensetzung studiert und konstatiert, dass in der That auch von S. apiculatus mehrere Rassen existieren, denn in der chemischen Zusammensetzung der beiden Weine, welche aus dem selbst frisch gepressten und sofort sterilisierten Most entstanden waren, machte sich ein beträchtlicher Unterschied bemerkbar. -Ferner stellte Verfasser fest, dass Maltose durch S. apiculatus nicht vergoren wird, sondern erst nach Überführung in Dextrose, und bietet sich in dieser Eigenschaft des S. apiculatus ein Mittel, kleine Mengen von Dextrose neben viel Maltose (z. B. in Bierwürzen) quantitativ durch die erzeugte Alkoholmenge zu bestimmen. (Zeitschr. f. physiol. Chemie XII. 6.)

Beiträge zur Kenntnis des Lecithins. Von Eugen Gilson. Das Lecithin, aus Fettsäure, Phosphorsäure und Neurin bestehend, ist einer der interessantesten Körper im Gebiete der physiologischen Chemie, denn es kommt ihm jedenfalls eine der wichtigsten Rollen in der Chemie des Lebens zu, trotzdem ist seine molekulare Konstitution noch nicht nach allen Richtungen festgestellt, was jedenfalls in der besonderen Schwierigkeit der Untersuchung seinen Grund hat. Augenblicklich stehen zwei Ansichten in Geltung: Diakonow hält das Lecithin für eine salzartige Verbindung, in welcher die Distearinglycerinphosphorsäure mit dem Neurin, welches die Rolle der Base vertritt, verbunden sei. Strecker sieht das Lecithin als eine ätherartige Verbindung an, in welcher das Neurin mit der Distearinglycerinphosphorsäure durch das Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe verbunden ist.

Neuerlich hat Hundeshagen den Nachweis versucht, daß das Lecithin keine salzartige Verbindung sei, indem er das Neurinsalz der Distearinglycerinphosphorsäure synthetisch darstellte. Dabei fand er, daß dieser Körper zwar dieselbe prozentische Zusammensetzung, aber nicht die Eigenschaften des Lecithins besitzt, demnach als solches nicht anzusehen ist.

Verfasser ist durch eine Reihe von Untersuchungen, welche sich auf die Einwirkung der Schwefelsäure und der Alkalien auf das Lecithin

erstreckten, zu folgenden Resultaten gelangt:

 durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Lecithin entsteht freie Phosphorsäure, durch verdünnte Alkalien Glycerinphosphorsäure,

Lecithin wird durch verdünnte Säuren nur sehr langsam angegriffen, durch verdünnte Alkalien aber schneller und energischer

zersetzt

 es ist nicht als Salz der Distearinglycerinphosphorsäure, sondern als eine ätherartige Verbindung anzusehen.

(Zeitschr. f. physiol: Chemie XII, 6.)

Über die Säuren der Schweinegalle. Von Prof. Dr. Severin Jolin. Verfasser hat, da die Schweinegalle mit ihren Säuren bei den Arbeiten auf physiologisch-chemischen Gebiete bisher wenig Beachtung gefunden hatte, dieselbe einer eingehenden Untersuchung unterzogen, deren umfassende Beschreibung er in der "Zeitschrift für physiologische Chemie" Band XII, Heft 6, und Band XIII, Heft 3, niedergelegt hat und deren Ergebnisse wir hier kurz wiedergeben:

Die Schweinegalle enthält als hauptsächlichste Bestandteile die Natriumsalze von zwei verschiedenen Glykocholsäuren, welche bei der Zersetzung Glykochol und je eine Hyocholalsäure bilden. Außerdem enthält sie in geringer Menge Natriumsalze von einer, vielleicht sogar

von zwei Taurocholsäuren.

Die beiden Hyoglykocholsäuren unterscheiden sich vornehmlichst durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Natriumsalze in Salzlösungen, die für die Schweinegalle als charakteristisch angesehene Fällbarkeit derselben mittels gesättigter Lösungen von neutralen Salzen ist nur in geringem Grade bei den  $\beta$ -hyoglykocholsauren Salzen vorhanden, welche doch den bedeutendsten Bestandteil der Galle bilden. Die beiden Hyocholalsäuren zeigen untereinander Verschiedenheiten, die vollständig analog mit denen sind, durch welche sich die entsprechenden "gepaarten" Gallensäuren von einander unterscheiden.

Eine neue Methode, freie Salzsäure im Mageninhalte quantitativ zu bestimmen. Von John Sjögvist in Stockholm. Verfasser hat in Rücksicht darauf, daß es für den praktischen Arzt wichtig sei, die freie Salzsäure des Mageninhalts möglichst schnell und genau bestimmen zu können und daß die vorhandenen Methoden ungenau und umständlich sind, eine neue Methode nach einer ihm von Prof. K. A. H. Mörner mitgeteilten Idee ausgearbeitet, mit welcher auf relativ kurzem Wege fast absolut richtige Werte erhalten werden. Diese Untersuchung wird auf folgende Art ausgeführt: der Mageninhalt, dessen Salzsäuregehalt bestimmt werden soll, wird filtriert, dann 10 ccm davon in einer kleinen Platinschale mit ca. einer Messerspitze reinen, chlorfreien, kohlen-sauren Baryums im kleinen Überschufs versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der trockene Rückstand wird verkohlt und einige Minuten gelinde geglüht; zu der erkalteten Kohle werden ca. 10 ccm Wasser gesetzt, dann mit einem am Ende abgeplatteten Glasstabe die Kohle fein zerrieben und im Kochen extrahiert. filtriert nun durch ein kleines Filter, wäscht mit Wasser nach, bis man ca. 50 ccm Filtrat gewonnen hat, welches mit einem Drittel oder Viertel seines Volumens Weingeist und 3 bis 4 ccm von einer essigsäurehaltigen Natriumacetatlösung, welche 10 Proz. Natriumacetat und 10 Proz. Essigsäure enthält, versetzt wird. Nun titriert man mit einer Lösung von doppeltchromsaurem Kali, welche auf einer ½10-Normal-Chlorbaryumlösung so eingestellt ist, daß jeder Kubikcentimeter derselben 4,05 mg HCl entspricht. Als Indikator benutzt man Dr. C. Wurster's Tetramethylparaphenylendiamin-Papier. Man setzt von der Kaliumbichromatlösung so lange zu, als der Niederschlag sich vermehrt, und erst wenn man dies nicht mehr erkennen kann, taucht man das Tetra-Papier in die Lösung und legt es auf ein Uhrglas oder eine Glasscheibe mit weißer Unterlage. Findet man nach einigen Sekunden an der befeuchteten Stelle des Papiers keine deutliche Blaufärbung, so fügt man eine neue Portion Chromatlösung und zwar so lange hinzu, bis die Reaktion eintritt.

Die Menge des Baryums, welche beim Behandeln des oben erwähnten verkohlten Rückstandes mit Wasser in diesem letzteren als Chlorbaryum gelöst enthalten ist, bildet das Maß für die ursprüngliche Menge freier Salzsäure. Die zur Ausführung der Titration nötige Lösung von doppeltchromsaurem Kalium stellt man, wie schon oben erwähnt ist, auf eine  $\frac{N}{10}$ -Chlorbaryumlösung ein. Zur Darstellung dieser letzteren verwendet

man gut getrocknetes umkrystallisiertes Chlorbaryum des Handels und löst davon 6,1 g zu 500 ccm. Um diese Lösung zu kontrollieren, werden 50 ccm genau abgemessen, zur Trockne abgedampft, geglüht und der Rückstand gewogen, sein Gewicht muß 0,52 g betragen, ist dies nicht der Fall, so muß eine Korrektion vorgenommen werden. — Von dem Kaliumbichromat werden 8,5 g abgewogen und zu 1000 ccm gelöst, hierauf 10 ccm von dem Chlorbaryum abgemessen, zu etwa 50 ccm verdünnt, dann mit einem Drittel Volumen Weingeist und 4 bis 5 ccm der essigsäurehaltigen Natriumacetatlösung versetzt und nun aus einer Bürette die Kaliumbichromatiösung zugesetzt und die Titration bis zur deutlichen Blaufärbung des Tetra-Papieres ausgeführt. Nimmt man an, daß 9 ccm Kaliumchromatlösung erforderlich gewesen sind, so ist die Berechnung folgende:

 $\frac{2 Ba C l_2}{416} + \frac{K_2 C r_2 O_7}{294} + H_2 O = 2 Ba C r O_4 + 2 K C l + 2 H C l.$ 

In 10 ccm der Chlorbaryumlösung sind 0,104 BaCl<sub>2</sub> vorhanden:

0,104:94=416:x=0,00816.

In jedem Kubikcentimeter der Bichromatlösung sind also 8,16 mg K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> vorhanden. Dem 2BaCl<sub>2</sub> = 416 entspricht 4HCl = 146:

146:294 = x:8,33; x = 4,05.

Jeder Kubikcentimeter der Kaliumbichromatlösung entspricht 4,05 mg HCl. (Zeitschr. f. physiol. Chemie XIII, 1.)

Über Huminsubstanzen, ihre Entstehung und ihre Eigenschaften. Von F. Hoppe-Seyler. Verfasser hat in einer ebenso interessanten wie umfangreichen Arbeit das obige Thema behandelt. Da uns der Raum für ein eingehenderes Referat mangelt, müssen wir die Interessenten auf jene selbst hinweisen; sie ist abgedruckt in der Zeitschrift für physiologische Chemie, Band XIII, Heft 1 und 2, pag. 66 bis 121. Im ersten Abschnitt behandelt Verfasser die Bildung von Huminsubstanzen in Pflanzen, geht nachher zu dem Verhalten der Cellulose und des Holzgummis über, verbreitet sich weiter über die Zusammensetzung und Eigenschaften der Huminstoffe, indem er hier zunächst die Gerbstoffrote und Phlobaphene, die Darstellung und Eigenschaften der Ulmin- und Huminsubstanzen aus Kohlehydraten und Phenolen, aus Corypha australis, aus Nadeln von Pinus Strobus excelsa, aus Furfurol, aus Torf und Braunkohle, sowie das Verhalten der Azulmsäure bespricht. Aus der Vergleichung der gewonnenen Resultate entnehmen wir, daß sowohl von den Gerbstoffroten, als auch von den Huminsubstanzen drei Gruppen unterschieden werden müssen je nach ihrer Löslichkeit in Alkalilauge und Alkohol. Die erste Gruppe umfafst die Stoffe, welche weder in Alkohol, noch in Alkalilauge löslich sind, sich mit Alkali zu schleimigen, schwierig auszuwaschenden Massen zu verbinden vermögen, welche Alkali beharrlich festhalten und beim Schmelzen mit Atzkali in Körper der beiden anderen Gruppen übergeführt werden. Diese Gruppe fast in sich die Humine und Ulmine nach Mulder u. a. Der zweiten Gruppe werden diejenigen Körper zugerechnet, welche in Atzkalilaugen, selbst bei großer Verdünnung, vollkommen löslich sind, durch Säure aus ihren Lösungen ausgefällt werden als voluminös-gallertartige, wasserreiche Niederschläge, die sich in Alkohol nicht auflösen. Hierher gehören ein Teil der Gerbstoffrote und der Humin- und Ulminsäuren. Die dritte Gruppe zeigt gegen Atzkalilaugen dasselbe Verhalten

wie die zweite Gruppe, aber die wasserreichen voluminösen Niederschläge, welche durch Salzsäure aus ihrer Alkalilösung erhalten werden, lösen sich nach völligem Auswaschen mit viel Wasser leicht und vollständig in viel Alkohol auf, bilden beim Abdestillieren des Alkohols aus diesen Lösungen bei genügender Konzentration eine sich runzelnde Haut an der Oberfläche, erstarren dann nach dem Erkalten zu gallertartigen, brüchigen Massen, die beim Erwärmen auf dem Wasserbade wieder schmelzen, nach dem Trocknen in Alkohol gar nicht oder wenig löslich In diese Gruppe gehören die Phlobaphene der Rinden und Extrakte, ein Teil der Humin- und Ulminsäuren und die braunen Säuren. denen Verfasser den Namen Hymatomelansäuren gegeben hat, in welche alle Substanzen der ersten und zweiten Gruppe durch Schmelzen mit Ätzkali übergeführt werden können.

Treten diese Stoffe der drei Gruppen zusammengemischt auf, so ist ihre Trennung dadurch sehr erschwert, dass die schleimigen, in Alkali-lauge gelösten und nur gequollenen Körper die Filter verstopfen und teilweise durch die Filterporen durchwandern. Dies ist bei den Gerbstoffroten, den Huminstoffen des Rohrzuckers und der Glykuronsäure der Fall, ebenso bei den Huminstoffen des Torfes und der Braunkohle.

## Therapeutische Notizen.

Über das Phenacetin. Dieses von O. Heimberg und Kast eingeführte Arzeneimittel wird von Prof. Dr. Rumpf in Bonn in der "Berliner Klinischen Wochenschrift" 1888, p. 23, bezüglich seiner Wirkung besprochen und dieselbe dahin festgestellt: 1. das Phenacetin ist ein sicher wirkendes und von unangenehmen Nebenerscheinungen freies Antipyreticum, das bei Erwachsenen in der Dosis von 0,5, bei Kindern in solcher von 0,2 bis 0,25 sich empfiehlt; 2. dasselbe kann in der Dosis von 1 g als Antineuralgicum empfohlen werden: a) in allen Fällen vasomotorischer Neurosen; b) gegen die lancinierenden Schmerzen der Auszehrung und die Neuralgien bei chronischer Nervenentzündung: c) als Linderungsmittel bei den verschiedenen Neuralgien.

Dr. Lindmann in Mannheim veröffentlicht in dem Juniheft 1888 der "Therapeutischen Monatshefte" einen Fall, welcher von den unangenehmen, ja bedrohlichen Nebenwirkungen des Phenacetins Zeugnis ablegt und zu der Vorsicht ermahnt, in keinem Falle über

1 g der Maximaldose für den Tag hinauszugeben.

Jambulsamen gegen Diabetes. Der Samen von Eugenia Jambolana wurde von englischen Ärzten gegen Diabetes versucht, doch soll der Erfolg ein unbefriedigender gewesen sein; es wird sich daher empfehlen, der Einführung dieses Mittels Widerstand entgegenzusetzen. Nach den von W. Elborne angestellten chemischen Untersuchungen ergibt sich, daß die genannten Samen neben Spuren von ätherischem Öle sehr wenig Harz und 1,6 Proz. Gallussäure, sonst aber keine bemerkenswerten Be standteile enthalten.

Bismuthum salicylicum in der Kinderheilkunde. Das von E. Merck in den Handel gebrachte Präparat, welches 63 Proz. Oxyd und keine freie Salicylsäure enthält, hat J. Ehring speziell bei den verschiedensten Magendarmkrankheiten des Kindesalters erprobt und empfiehlt dasselbe wegen seiner gleichmäßig adstringierenden und energisch desinficierenden Eigenschaften. Es ist frei von unangenehmen Nebenwirkungen und wird von den kleinen Patienten gern genommen; auch kann es ohne Schaden lange Zeit fortgebraucht werden. Am zweckmäßigsten wird es in Form der Schüttelmixtur dargereicht. Rp.: Bism. salicyl. bas. secund. 4 bis 5, Aq. 100. Glycerin 10 bis 20. Zweistündlich 1 Thee- bis Kinderlöffel. Die Pulverform ist nicht zu empfehlen.

Augenblickliche Heilung des Keuchhustens erzielt Dr. Mohn auf Grund der zufälligen Wahrnehmung, daß die Desinfektion des Krankenzimmers, in welchem sieh die Keuchhustenkranken aufhalten, durch schweflige Säure die Anfälle mit einer an das Wunderbare grenzenden Geschwindigkeit zum Verschwinden bringt. Man bringt die Kranken am Morgen in frischer Wäsche und frischen Kleidern in ein anderes Zimmer, in welchem sie sich den Tag über aufhalten. In dem verlassenen Krankenzimmer verbrennt man auf je 1 cbm Rauminhalt 25,0 Schwefel und läfst, nachdem man das Bettzeug, Kleider etc. zweckmäßig aufgehängt und ausgebreitet hat, die schweflige Säure 5 Stunden einwirken. Hierauf wird mehrere Stunden gelüftet, die Kranken kommen abends in ihre desinficierten Schlafzimmer und sind vom Keuchhusten geheilt. (Med.-chir. Rundschau 1888, p. 16 bis 18.)

Gegen das lästige Jucken bei Hämorrhoidalaffektionen und Pruritus ani. Pruritus senilis etc. bewährt sich Waschen mit lauwarnem Wasser und neutraler Seife, sowie darauf folgendes Einreiben mit einer Salbe, welche aus Lanolin. puriss. 30, Vaselin. americ. oder Ol. Oliv. prov. 20 besteht. Bei sehr starker Reizung des Afters und der umgebenden Partien wird der obigen Quantität Salbe ein Zusatz von Cocain. hydrochl. 0,1 bis 0,2 gegeben. (Therap. Monatsh. 1888, 9.)

Injektion Brou. Rp.: Opii puri, Catechu āā 0,5, Croci 1,0, infunde ad colatur. 200,0, solve: Plumb. acet. 1,5, Zinc. sulfuric 3,0.

Zahnschmerzbalsam. Rp.: Extr. Opii, Camph. trit., Bals. peruv. āā 0,5, Mastichis 1,0, Chloroformii 10,0. Mit dieser Lösung befeuchtete Wattekügelchen werden in die Zahnhöhle eingelegt. worauf baldige Schmerzlosigkeit eintreten soll. (Med.-chir. Rundschau 1888, 21.)

Méco-Narcein nennen Laborde und Duquesnel ein aus dem Opium dargestelltes Präparat, welches, frei von Morphin und den Alkaloiden der Konvulsionen erzeugenden Reihe, hauptsächlich aus Narcein bestehend. noch eine gewisse Zahl anderer wirksamer Prinzipien enthält, die zwar nicht die physiologischen Wirkungen dieses letzteren modifizieren, wohl aber seine Löslichkeit erhöhen. Es ist daher dieses Präparat dem Narcein vorzuziehen, welches in seiner Darstellung kostspieliger und dabei schwer löslich, also gar nicht brauchbar zur subcutanen Injektion und schwer absorbierbar ist von der Magenschleimhaut. (Med.chtr. Rundschau 1888, 24.)

Als Stärkungsmittel für den Haarboden empfiehlt Dr. G. Bardet folgende Zusammensetzung:

| Rp. | Acidi  | carbo | olici |      | ٠.  |   |   |    |    |     |     |    |    |   |   | 2,0    |
|-----|--------|-------|-------|------|-----|---|---|----|----|-----|-----|----|----|---|---|--------|
| •   | Tinct. | nuc.  | von   | nic. |     |   |   |    |    |     | ٠   | ٠  |    |   |   | 7,5    |
|     | 27     | Chin  | ae c  | om   | ıp. | ٠ | ٠ |    | ٠  |     |     |    |    |   |   | 30,0   |
|     |        |       |       |      | n.  | ٠ | • | ۰  | ۰  |     | ۰   | ۰  |    |   | • | 2,0    |
|     | Aq. co |       |       |      | . 2 | d | a | 11 | ai | nti | ita | at | er | n |   | 120.0. |

Zweimal täglich mittels eines Schwämmchens auf der behaarten Kopfhaut aufzutragen. (Med.-ehir. Rundschau 1889, 1.)

Quecksilberchlorid als therapeutisches und prophylaktisches Mittel gegen asiatische Cholera, von A. Yvert. Durch den Gebrauch von 0,02 bis 0,04 g Quecksilberchlorid pro Tag soll die Sterblichkeit bei asiatischer Cholera von 66 bis auf 20 Proz. herabgedrückt worden sein, auch soll sich dieses Mittel als vorzügliches Prophylacticum erweisen. (Compt. rend. 107, p. 695.)

## C. Bücherschau.

Köhler's Medizinalpflanzen in naturgetreuen Abbildungen mit kurz erklärendem Texte. Herausgegeben von G. Papst. Gera-Untermhaus. Die Lieferungen 37 bis 39 bringen den Text zu den in den vorhergehenden Lieferungen erschienenen Tafeln: Astragalus adscendens Boiss. et Hauskn., Rorismarinus offic. L., Eugenia caryophyll. Thunb., Ononis spinosa L., Levisticum offic. Koch, Imperatoria Ostruthium L. Beim Tragant wird zunächst eine Charakteristik der Gattung und Untergattung Tragacantha und ihrer denselben liefernden zehn Species (nach Lüerssen) unter Aufzählung ihrer Fundorte gegeben, über die Bildungsvorgänge desselben innerhalb der Pflanzen berichtet und Name. Geschichtliches und Gewinnung erörtert. Darauf folgt dann eine Beschreibung der einzelnen Handelssorten und Angabe ihrer Bestandteile. In gleich eingehender Weise wird die Rose, die Kultur derselben und ihrer Spielarten, soweit sie in der Apotheke oder in der Industrie Verwendung finden - Rosenöl und hierauf bezügliches - besprochen. In der bisher stattgehabten Anordnung — Beschreibung der Stammpflanze, anatomisches Verhalten, Blütezeit, Namen und Geschichtliches etc. - werden dann auch die übrigen oben genannten Pflanzen behandelt. An Tafeln sind den drei Lieferungen beigegeben: Pterocarpus Marsub, Roxb., Gentiana lutea L., Glycyrrhiza glabra L. Camellia Thea Lam., Jateorrhiza Columba Miers, Polyporus fomentarius Fries, Piper angustifolium Ruiz et Pavon, Arctostaphylus Uya ursi Sprengel, Melaleuca Leucadendron L., Pimpinella Saxifraga L., Prunus Lauro-Cerasus L. und Piper nigrum L. Sie sind zum Teil nach der Natur (von W. Müller), zum Teil nach Originalzeichnungen von Herrn Prof. Schmidt in Berlin entworfen. Sie sind wie alle vorhergehenden vorzüglich, sowohl was den Gesamthabitus, als auch alle die Einzelorgane, in natürlicher Größe und vergrößert, im Längs- und im Querschnitt, anbelangt.

Atti della terza riunione d'Igienisti Italiani, tenuta nell' Ottobre 1888 in Bologna. Milano, Stabilimento Giuseppe Civelli, a spese della

Reale Società Italiana d'Igiene.

Der Bericht — 221 Großoktavseiten umfassend — zerfällt in vier Teile: im ersten Teile (p. 1 bis 12) ist das Verzeichnis der Teilnehmer am Kongresse sowie der Mitglieder der k. italienischen hygienischen Gesellschaft zu finden; dann folgen die Statuten der Gesellschaft, die alle drei Jahre Kongresse abzuhalten beschlossen hat. Der erste fand 1881 in Mailand statt; der zweite sollte 1884 in Turin abgehalten werden, mußte aber der herrschenden Cholera halber auf 1885 verschoben werden und tagte in dem genannten Jahre in Perugia. — Der zweite Teil (p. 13 bis 179) bringt Berichte über öffentliche Gesundheitspflege, sowie einen interessanten Vortrag von Körner über "Kunstbutter". Im dritten Teile (p. 180 bis 199) folgen sehr instruktive Mitteilungen über "Hygiene auf dem Lande", "Über Sümpfe und die verschiedenen Systeme der Reiskultur in Beziehung auf das Wechselfieber und die Ätiologie des Typhus", endlich "Über die Beziehungen des Trinkwassers zur Cholera". Der vierte Teil (Appendix, p. 200 bis 220) enthält Bemerkungen zu italienischen Sanitätsgesetzen sowie Abänderungsvorschläge derselben. Den Beschluß macht ein Preisausschreiben — zur Erlangung des Preises

Pierd' Hony von 1000 Lire—; das Thema ist: "Per la migliore memoria originale intorno ad un argomento d'igiene industriale". Die in italienischer oder französischer Sprache abzufassenden Arbeiten sind bis Ende Februar 1890 an den "Consiglio Dirretivo della Reale Società Italiana d'Igiene" in Turin einzusenden.

\*\*Ludwig Reuter\*.

Proceedings of the American Pharmaceutical Association at the thirty-sixth annual meeting, held at Detroit, Mich., September 1888.

Philadelphia.

Das einbändige Werk zerfällt in zwei Teile, deren erster bei einem Umfange von 700 Großoktavseiten die Proceedings enthält, während im zweiten — 176 Seiten umfassend — das National Formulary of unofficinal preparations, by authority of the American Pharmaceutical Association, zu finden ist. Über letzteres hat Dr. G. Vulpius bereits im Archiv 1888, p. 806, berichtet, es bleibt uns daher nur der erste Teil, die Proceedings, zur Berichterstattung. Die Sitzungen nahmen ihren Anfang am 3. September im großen Saale der "Detroit Light Infantry Armory" und wurden eingeleitet durch die Eröffnungsrede des Präsidenten J. U. Lloyd, an welche sich die Berichte über Aufnahme neuer Mitglieder, des Komitees für das National Formulary, des Finanz- und Ausstellungskomitees und überhaupt die geschäftlichen Angelegenheiten anschlossen (p. 1 bis 77). — Hieran reihten sich die wissenschaftlichen Vorträge, von welchen in vier Sitzungen nicht weniger als dreifsig gehalten (p. 78 bis 177) wurden, über die wir im Monatsberichte ausführlicher berichten werden. P. 178 bis 190 bringen die Verhandlungen über pharmaceutische Erziehung und p. 191 bis 196 über pharmaceutische Gesetzgebung. P. 197 bis 467 werden durch den in mustergiltiger Weise redigierten Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmacie ausgefüllt. P. 602 bis 689 endlich finden wir die Berichte des Preiskomitees, Verzeichnisse der lebenden und interessante Nekrologe der im Geschäftsjahre gestorbenen Mitglieder. Ein exakt ausgearbeiteter Index beschließt den ersten Teil des schönen Werkes. - Es ist uns eine Freude, konstatieren zu können, daß das uns vorliegende Werk, welches sich durch vorzüglichen Druck, glücklich gewähltes und auf das praktischste ausgeführtes Arrangement, sowie durch die Gediegenheit des Inhaltes auszeichnet, der amerikanischen Pharmacie zu voller Ehre gereicht. Von ganzem Herzen wünschen wir unseren Kollegen jenseits des Ozeans, daß ihre diesjährigen Sitzungen, welche am 24. Juni zu Francisco beginnen werden, mit gleich schönen Erfolgen gekrönt werden, wie wir dies von den vorjährigen behaupten können. Möchte doch auch die Sektion "Pharmacie" der in diesem Sommer hier tagenden "Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte" so fruchtbringend auf wissenschaftlichem Gebiete wirken und durch interessante Originalien auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Pharmacie aller Welt beweisen, daß es glücklicherweise nicht das Gros des deutschen Apothekerstandes ist, welches sich den eisernen, nicht länger mehr außehiebbaren Forderungen in Bezug auf Erhöhung der wissenschaftlichen Bildung in unbegreiflicher Weise widersetzt. Möge doch hüben, wie drüben über dem Ozean, sich mehr und mehr die Erkenntnis wieder Bahn brechen, das die Pharmacie ein Zweig der Naturwissenschaften und die Stätten ausübender Pharmacie Sanitätsinstitute sind: vorhanden zum Wohle der leidenden Menschheit und zur Förderung des Studiums unserer teuren Disciplin!

Heidelberg. Ludwig Reuter.

Soehen erschien:

# Uber Areca Catechu, Chavica Betle

und das

## Betelkauen

Docent Dr. L. Lewin in Berlin.

Mit 2 lithograph. Tafeln. gr. 8. geh. Mark 6,-.

## Wo herrscht Keuchhusten?



Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert

Dr. Schmidt-Achert, Apotheker

in Edenkoben.

#### [3] Einwickelpapiere,

eleg. Farben, 5 Ko. frei 36 5. Oberwesel a Rh. Fr. Reusch.

#### Rhein- und Moselweine,

eigenes Wachstum.

## **Botanisier** -Büchsen, -Mappen, -Stöcke, -Spaten,

Lupen, Pflanzenpressen

jeder Art, Gitterpressen M 3, zum Umhg. M4,50. Ill. Preisverzeichnis fr.

Friedr. Ganzenmüller in Nürnberg.

### Extr. Filicis Ph. G. II.

Frisch bereitet. Dr. Weppen & Lüders, Blankenburg a/Harz. [11]

## Pa. baumwollene Scheuertücher (Aufnehmer)

mit lein. Kette, 60×90 cm, gesäumt, Mk. 6,50 pr. 20 Stück.

Putztücher aus Seiden-Abfall. bestes Putzmaterial für Glas, Spiegel etc., 40×50 cm, ges., Mk. 4,20 pr. 20 Stück; andere Grössen im Verhält niss, vers. geg. Nachn.

Ed. Senft jr., Moers a. Rhein.

## Neuer Verlag von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

[14]

## Natürliche System der Elemente.

Nach den zuverlässigsten Atomgewichtswerten zusammengestellt von

### Lothar Mever und Karl Seubert.

Steindrucktafel in Umschlag. Preis 1 Mark 50 Pf.

Diese Tafel, eine Ergänzung der in gleichem Verlage früher erschienenen Tafel der Atomgewichte der Elemente in alphabetischer Anordnung, ist, auf einen drehbaren Cylinder aufgezogen, besonders geeignet, die Herleitung des natürlichen Systems zu veranschaulichen. Flach aufgezogen kann sie im Hörsaale durch ihre Übersichtlichkeit bei den Vorträgen über anorganische Chemie als systematischer Leitfaden dienen.

## Dialytisches Injections - Ergotin,

schmerzlos.

Bad Neuenahr: E. Bombelon.

Würzburg: L. Oberhäuser. Augsburg: A. Hornstein. München: M. Hiendlmaier.

Wien: C. Haubner.

Strassburg, Els.: Henn & Kittler.

Berlin: C. Kaufmann. Basel: A. Huber.

Dresden: Gebr. Stresemann. Freiburg, Baden: E. Kopp.

## Warmbrunn, Quilitz & Co.



40. Rosenthalerstrasse 40.

## BERLIN, C.



= Neu! ==

Gährungs-Saccharometer nach Einhorn, zur Bestimmung des Zuckers im Harn.

Geaichte Gewichts - Alkoholometer nach der neuen Verordnung. Normal-Saccharometer zur Bestimmung des Quotienten in Syrup u. Melasse. Normal-Thermometer in Sätzen, von 0-100<sup>1</sup>/<sub>2</sub>, 100-200<sup>1</sup>/<sub>2</sub>, 200-300<sup>1</sup>/<sub>2</sub>; jedes Instrument mit Eispunkt versehen und von der Physikal. techn. Reichsanstalt geprüft und gestempelt.

# Prof. Sommerbrodt's Kreosotcapseln

Engros.

gegen Lungentuberkulose empfohlen,

Export.

sowie .

Capsulae gelatinosae elasticae et durae

Perles gelatineuses

Berliner Capsules-Fabrik, Berlin C., Spandauerstr. 76.

Älteste deutsche Capsules-Fabrik, gegründet 1835.

Ausstellungen 1888: Melbourne — Barcelona — Brüssel



Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Soeben erschien:

## Ausführliches Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie

bearbeitet von

Dr. Ernst Schmidt,

o. Professor der pharmaceutischen Chemie und Director des pharmaceutisch-chemischen Instituts der Universität Marburg.

Organische Chemie. Zweite vermehrte Auflage. Mit Holzstichen. gr. 8. geh. 1. Abtheilung. Preis 13 Mark.



Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

[5]

Seite

# ARCHIV DER PHARMACIE.

## Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XVI. Jahrgang, Bd. 227, Hft. 9. (3. Reihe, Bd. 27, Hft. 9.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin. Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

## Inhalt: A. Originalmitteilungen.

| Prof. Dr. Heinrich Brunner, Beiträge zur gerichtlichen Chemie 3 O. Koehler, Quantitative Trennung von Arsen und Antimon 4 A. Starting, Bereitung der Benzoësäure aus Harz |  |  |  |  |  |  |  |  |
|---|--|--|--|--|--|--|--|--|
| - B. Monat  | sbericht.  |  |  |  |  |  |  |  |
| Seite   | Seite  |  |  |  |  |  |  |  |
| E. Dieterich, Charta sinapisata 411   | Prof. Prescott u. E. Ewell,<br>Gehalt der Salicylsäure an                  |  |  |  |  |  |  |  |
| Otto und Beckurts, Die Zusammensetzung des Jeyesschen Creolins 412  | homologen Säuren 417 R. Hawkes, Untersuchung von Bismuthsubnitrat und Bis- |  |  |  |  |  |  |  |
| E. Dieterich, Indifferente<br>Eisenoxydverbindungen 413   | muthsubcarbonat 418 W. F. Swain, Bestimmung yon fettem und ätherischem     |  |  |  |  |  |  |  |
| E. Dieterich, Die Elaidin-<br>probe 414   | Ole in Gewürznelken 419<br>Lynch, Zahlen für reine Milch 419               |  |  |  |  |  |  |  |
| E. Dieterich, Ferrum albu-  | Reagens Guyon zum Nachweis   |  |  |  |  |  |  |  |
| minatum solubile 414  | von Aldehyd in Branntwein 419  |  |  |  |  |  |  |  |
| H. Andres, Oleum Jecoris  | Schwimmer, Papayotin 420   |  |  |  |  |  |  |  |
| Aselli 415  | William Kuder, Krystalli-  |  |  |  |  |  |  |  |
| Schimmel & Co., Zur Prüfung   | siertes Coffeïncitrat 420  |  |  |  |  |  |  |  |
| des Oleum Rosae 415   | England, Syrupus acidi   |  |  |  |  |  |  |  |
| E. Dieterich, Tinctura Ferri  | hydrojodici 420  |  |  |  |  |  |  |  |
| composita Athenstaedt 415   | Jones, Frucht-Gelées 420   |  |  |  |  |  |  |  |
| H. Beckurts, Die Wertbestim-  | Dalché und Villejean, Die  |  |  |  |  |  |  |  |
| mung der Quecksilberchlorid-  | toxischen Eigenschaften des  |  |  |  |  |  |  |  |
| verbandstoffe 416   | Bismuthes 420  |  |  |  |  |  |  |  |
| Fr. Musset, Zum Nachweis  | Piffard, Indische Tinte 421  |  |  |  |  |  |  |  |
| der salpetrigen Säure im  | Glenk, Methysticin 421   |  |  |  |  |  |  |  |
| Trinkwasser 416   | D. P. Shuler, Kupfergehalt in  |  |  |  |  |  |  |  |
| Dr. H. Michaelis, Aufbewah-   | verschiedenen Extrakten 421  |  |  |  |  |  |  |  |
| rung von Sublimatlösung 417   | Hermann Heinritz, Unter-   |  |  |  |  |  |  |  |
| Perrens, Weiches Opium 417  | suchung des Sedimentes im  |  |  |  |  |  |  |  |
| Prof. Frankland, Nachweis   | Fluidextrakt von Podophyllum 421   |  |  |  |  |  |  |  |
| salpetriger Säure 417   | Howard, Über Coca 422  |  |  |  |  |  |  |  |

Ausgegeben den 15. Mai.

55. 27.5

|  | Seite 1   |   | Seite                           |
|--|---|---|---------------------------------|
| Howard, Über das Genus Erythroxylon  | 423<br>423<br>424<br>424<br>425<br>425<br>425<br>426<br>427 | Granval und Valser, Verfälschung der Ölsäure des Handels mit Leinölsäure und Erkennung derselben Ch. Heisch, Verfälschung der Sennesblätter. Dr. Engelmann, Über 3- bis 5 proz. Essigsäure als Desinfektionsmittel bei gynäkologischen Operationen Ed. Heckel und F. Schlagdenhauffen, Über Dialium nitidum Get P R. Blondel, Über die Samen von Soja hispida Heckel und Schlagden-hauffen, Bassia latifolia oder Mohwa | 427<br>428<br>428<br>429<br>429 |
| C. E   | üche  | rschau.   |                                 |
|  | Seite   |   | Seite                           |
| Helfenberger Annalen 1888 von<br>Eugen Dieterich<br>Gaea, Natur und Leben, von<br>Dr. H. Klein |   | Die natürlichen Pflanzenfamilien<br>nebst ihren Gattungen und<br>wichtigeren Arten, von A.<br>Engler und K. Prantl  | 432                             |

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 M.

Alle Beiträge für das "Archiv" sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstraße No. 3/4, einzusenden.

## Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des "Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

## Bach & Riedel,

BERLIN S., Alexandrinenstr. 57.

## Emaille schmelzerei u. Schriftmalerei. FABRIK und LAGER

pharmaceut., chemischer, physikalischer Apparate, Geräthschaften u. Gefässe.

Vollständige Einrichtungen für Apotheken u. Laboratorien.

Ergänzung einzelner Standgefässe nach Muster. Medicinglas in sauberer Arbeit.

Reelle Bedienung. - Solide Preise.

## ARCHIV DER PHARMACIE.

27. Band, 9. Heft.

## A. Originalmitteilungen.

## Beiträge zur gerichtlichen Chemie.

Über eine dreifache Vergiftung durch Colchicum autumnale, kompliziert durch Anwesenheit von Spuren von Arsen.

Von Prof. Dr. Heinrich Brunner in Lausanne.

Im September des Jahres 1885 erregte folgender Fall das größte Aufsehen:

In einem kleinen Orte des Waadtländer Jura starben plötzlich in einer Familie drei Kinder; die Mutter und Großmutter derselben, sowie ein viertes Kind erkrankten gleichzeitig, genasen aber bald vollständig. Der herbeigerufene Arzt schloß auf Vergiftung, die Behörde schritt ein und als des Mordes verdächtig ward der Vater der Kinder gefänglich eingezogen.

Um ein Bild des Vorgefallenen zu entwerfen, lasse ich zunächst den Rapport des Arztes folgen.<sup>1</sup>

"Am Montag, den 31. August 1885, wurde der Unterzeichnete durch ein J.... C... signiertes Telegramm aufgefordert, sich nach la F...., oberhalb L..., zu begeben, um daselbst mehrere an Verdauungsstörung leidende Kinder zu behandeln; das Telegramm zeigte gleichzeitig den bereits erfolgten Tod eines der Kinder an. Im Hause des J.... C... angekommen, wurde der Unterzeichnete sofort vor die Leichen zweier Kinder geführt, das eine im Alter von 2 bis 3, das andere von 4 bis 5 Jahren. Der eine Leichnam zeigte bereits beginnende Leichenstarre, der andere war noch warm.

Im benachbarten Zimmer lag auf einem unsauberen Bette, dessen Tücher von einer grünlichen, schleimigen, stinkenden Masse — nach Aussage der Mutter Exkremente des Kranken — beschmutzt waren,

 $<sup>^{\</sup>rm 1}$  Die in französischer Sprache verfaßten Rapporte gebe ich in der Übersetzung wieder.

ein kleiner Knabe im Alter von 5 bis 6 Jahren, ohne Bewußtsein, in sehr heftigen Krämpfen, mit äußerst schwieriger Atmung. Die untere Kinnlade war so stark geschlossen, daß es unmöglich war, die Zähne auseinander zu reißen, um die Zunge examinieren zu können. Die Augen, deren Pupillen nicht erweitert, wohl aber unbeweglich waren, reagierten weder auf Licht noch auf einen mit dem Finger ausgeführten starken Druck auf die Hornhaut. Es war unmöglich, weder Herzschlag noch Pulsschlag zu konstatieren; dagegen zeigten sich alle Symptome eines Lungenödems. Die oberen und unteren Extremitäten waren kalt und von der bleichen Stirn perlten große, eisige Schweißstropfen.

Da keine Medikamente zur Hand waren,¹ wurden dem Sterbenden nach einander zwei mit Enzianbranntwein versetzte Klystiere gegeben, dann wurde das Kind in ein in kaltes Wasser getauchtes Tuch gehüllt, eine wollene Decke darum gewickelt und darauf mit dem Deckbette zugedeckt, um durch heftiges Schwitzen den Blutandrang der Lungen und Nervencentren zu mildern und womöglich einen Teil des Giftes zu eliminieren.

Bereits nach Verlauf einer Viertelstunde hörten die Krämpfe auf, die Atmung wurde regelmäßiger und ruhiger und man vernahm ein schwaches Herzklopfen. Allem Anscheine nach war jedoch die Intoxikation so heftig, daß das Bewußtsein nicht zurückkehrte und das Kind während der Nacht starb.

Die Mutter, über die den Kindern verabreichten Nahrungsmittel befragt, sagte aus, daß dieselben am Sonntag, den 30. August, zum Abendessen dicke Milch genossen hätten, dann während der Nacht wiederholt aufgestanden seien, um auf den Topf zu gehen, sich mehrfach erbrochen und über Magen- und Leibschmerzen geklagt hätten; auch sie, die Mutter, habe Diarrhöe gehabt und sei jetzt noch leidend, ebenso wie ihre Schwiegermutter, welche wiederholt ohnmächtig im Zimmer zusammengebrochen sei. Sie schrieb die Todesursache einer Verdauungsstörung zu, welche die dicke Milch und gleichfalls genossene Himbeeren herbeigeführt hätten.

In einem eisernen Topfe fand sich noch ein Teil der dicken Milch vor, es konnte jedoch äußerlich nichts auffallendes darin erkannt werden.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Das Kind erhielt Magisterium Bismuthi, da jedoch wegen des Kinnbackenkrampfes nur wenig davon eingeführt werden konnte, so hat der Arzt den Umstand im Rapporte übersehen; für die chemische Untersuchung sollte derselbe von der größten Bedeutung werden.

Da aber der Unterzeichnete überzeugt war, dass sowohl der Tod der drei Kinder als auch die krankhaften Symptome der Mutter und Großmutter der Absorption eines Giftes und nicht einer Verdauungsstörung zuzuschreiben seien, so wurde ein Teil der dicken Milch, von der am Sonntag genossen war, in eine Viertelliterflasche gefüllt, sosort in L... dem Friedensrichter übergeben und demselben gleichzeitig mitgeteilt, dass der Tod der drei Kinder C... unbedingt insolge einer Vergiftung eingetreten sei.

Am Dienstag, den 1. September, wurde noch Dr. D.... in V..... zugezogen, um ein viertes, noch lebendes Kind zu behandeln. Sein gleichzeitig von Dr. Y..... unterzeichneter Rapport lautet:

"Der Unterzeichnete, Arzt und Wundarzt in V....., erklärt hiermit, am Dienstag, den 1. September 1885, im Stadthause von L... das Kind S..... C..., ungefähr 8 Jahre alt, untersucht zu haben. Der Knabe, von wenig entwickelter Muskulatur und Körperfülle, scheint gut konstituiert. Kein Fieber. Er klagt über Schmerzen in der Magengegend und im Unterleib; er hat weder Erbrechen noch Diarrhöe; ziemlich heftige Schmerzen im Halse und zeigt auf alle an ihn gerichteten Fragen in die Gegend des Kehlkopfes. Keine Schwierigkeiten und kein Schmerz beim Schlucken. Bei der Auskultation und Perkussion nichts im Herzen und der Brust, auch beim Betasten des Unterleibes wird nichts besonderes konstatiert. Die Zunge ist leicht mit einem schmutzigen Schleim bedeckt und zeigen der Grund des Schlundes, besonders das Zäpfchen und die Pfeiler des Isthmus, starke Hyperämie, was auf eine Reizung dieser Teile deutet. Nichts im Nervensystem und den Harnwegen."

Der von den Ärzten benachrichtigte Friedensrichter that sofort die nötigen Schritte, um eine gründliche Untersuchung einzuleiten. Am 1. September wurden die drei Leichen der Kinder mit nachstehenden Resultaten seziert:

### I. Autopsie des Kindes Jules Emile C...,

geboren am 14. Februar 1884.

Der Leichnam wurde im Bette des Kindes vorgefunden.

A. Äufsere Erscheinungen am Leichnam.

1. Das Kind, männlichen Geschlechts, scheint  $1^1/2$  bis 2 Jahre altzu sein. Länge des Körpers 0,80 m. Muskeln gut, Panniculus mittel-

mäßig entwickelt; Leichenflecke auf der Vorderseite des Abdomens und oben an den Schenkeln. Keine besonderen Symptome.

2. Ausgesprochene Leichenstarre an den Beinen, aber nicht an den Armen. Keine Fäulnis. Kein fremder Körper in den natürlichen Öffnungen. Das Kind hat 6 Zähne; die Zunge befindet sich in normaler Lage und ist weiß.

### B. Öffnung des Körpers.

#### I. Brusthöhle.

Es wird ein Schnitt vom Kinn bis zum Schambein gemacht.

- a) Hals: Kehl- und Schlundkopf zeigen starken Blutandrang, aber kein Geschwür.
- b) Lungen: Dieselben sind von normaler Größe, ohne Adhärenz; die Brusthöhle frei von Flüssigkeit. Die unteren Lappen sind am hinteren Teil hypostasiert, beim Einschneiden knistern sie und lassen beim Drücken eine große Menge flüssigen, schwärzlichen Blutes ausfließen. Die oberen Lappen sind normal.
- c) Herz: Größe normal. Linke Kammer beim Berühren sehr hart, die rechte weich. Beide Ventrikeln sind leer. Herzklappen normal:

#### C. Bauchhöhle.

- 1. Bauchfell und Netzhäute leicht hyperämisch.
- 2. Milz normal.
- 3. Leber: Größe, Konsistenz und Farbe normal. Schnittfläche ebenfalls normal. Gallenblase stark von Galle angeschwollen.
- 4. Nieren: Konsistenz normal; die Schnittflächen leicht hyperämisch, die der linken Niere mehr als die der rechten.
  - 5. Blase: zusammengeschrumpft, völlig leer.
- 6. Magen und Gedärme scheinen äufserlich normal. Oberhalb der Cardia und am Rectum wurden Ligaturen angebracht, sodann der Magen und die Gedärme aus der Bauchhöhle entfernt und in einen neuen, glasierten, irdenen Topf gethan. Beim Öffnen des Magens und der Eingeweide fließen ungefähr 50 g eines gelblichen, schleimigen Liquidums aus, dem einige Flocken von dem Aussehen geronnener Milch beigemengt sind; außerdem bemerkt man einige schwärzliche Partikelchen. Die Flüssigkeit besitzt keinen besonderen Geruch. Die Schleimhaut ist hyperämisch und zeigt einige Ekchymosen, deren eine

von der Größe eines Centimestückes ist. Die Schleimhaut der Gedärme erscheint normal. In den Gedärmen findet sich eine schleimige, gelbliche Flüssigkeit.

### D. Kopf.

Nachdem der Schädeldeckel entfernt war, bemerkte man in den Sinus und den Gefäsen der Schädelhöhle Blutandrang. Die Membranen des Gehirns sind normal, die Sinus der Basis sowie die Plexus chorioides mit Blut überladen. Das große und kleine Gehirn zeigen auf der Schnittfläche allgemeine Hyperämie und jede Schnittfläche ist punktiert. Die Gehirnhöhlen sind leer, die Protuberanzen normal.

Teile der Leber, Milz, Nieren und des Blutes werden in einem neuen, irdenen, glasierten Topf verwahrt; derselbe wird verschlossen und mit dem Siegel des Friedensrichters versehen.

In ein zweites Gefäß von gleicher Beschaffenheit wird der Magen und Darm gethan, dasselbe verschlossen und versiegelt.

# II. Autopsie des Kindes Julie Emilie C . . .,

geboren am 3. Dezember 1881.

Der Leichnam befindet sich in seinem Bette im Hause à la F.....

# A. Äußere Erscheinungen am Leichnam.

- 1. Das Kind, weiblichen Geschlechts, scheint 4 bis 5 Jahre alt zu sein. Körperlänge 0,95 m; Muskulatur wenig, Panniculus schwach entwickelt. Leichenflecke auf der ganzen hinteren Partie des Körpers sowie vorne auf den Wangen, dem rechten Ohr, auf dem Bauch und den Schenkeln. Keine besonderen Merkmale.
- 2. Ausgesprochene Leichenstarre an den Beinen, schwach an den Armen. Keine Fäulnis.
- 3. Keine fremden Körper in den natürlichen Öffnungen. Aus der Nase fließt eine stinkende, gelbliche, schleimige Flüssigkeit.
  - 4. Das Kind hat alle seine Zähne. Zunge gelblich, in normaler Lage.
- 5. Unter der Bindehaut eines jeden Auges eine Ekchymose; die des linken größer als die des rechten Auges.

# B. Öffnung des Körpers.

#### L. Brusthöhle.

Einschnitt vom Kinn bis zum Schambein.

a) Hals: Der Kehlkopf zeigt kein Ödem, ist aber stark hyperämisch, ebenso die Luftröhre und der Schlund. In der Luftröhre findet sich eine schleimige, schaumige Flüssigkeit. Die Speiseröhre ist ebenfalls etwas hyperämisch.

- b) Lungen: Größe normal, keine Adhärenz; etwas Flüssigkeit in der Brusthöhle, besonders auf der linken Seite. In den unteren Lappen sind sie stark hypostasiert, knistern beim Einschneiden und lassen beim Drücken eine große Menge schwärzlichen Blutes ausfließen. Die oberen Lappen ein wenig hyperämisch.
- c) Herz: Konsistenz und Größe normal. Herzkammern, Herzohren und die großen Gefäße sind blutleer. Klappen normal. Pericardium normal.

#### C. Bauchhöhle.

- 1. Bauchfell und Netzhäute leicht hyperämisch.
- 2. Milz normal.
- 3. Leber: Größe und Konsistenz normal; Farbe etwas dunkel, Schnittsläche hyperämisch.
  - 4. Nieren sind normal, Schnitt hyperämisch.
  - 5. Blase etwas zusammengezogen, völlig leer.
- 6. Magen und Darm scheinen äußerlich normal. Nachdem eine Ligatur oberhalb der Cardia, eine andere am Rectum angebracht ist, werden Magen und Darm aus der Bauchhöhle entfernt und in ein neues irdenes Gefäß gelegt. Nach einem Einschnitt in den Magen und Darm finden sich ca. 50 g eines braunen, schleimigen Liquidums vor, in dem einige schwärzliche Partikelchen schwimmen. Die Flüssigkeit hat keinen besonderen Geruch. Auf der Schleimhaut des Magens finden sich zwei Ekchymosen von der Größe eines Fünfcentimestückes. Die Schleimhaut des Magens enthält eine gelbliche, schleimige Flüssigkeit.

## D. Kopf.

Nach Entfernung des Schädeldeckels bemerkt man, dass die Sinus sowohl als auch die Gefäse der Schädelhöhle stark mit Blut angefüllt sind. Hirnmembranen normal. Die Sinus der Basis und die Plexus chorioides etwas mit flüssigem Blut angefüllt. Beim Einschneiden in das Groß- und Kleinhirn zeigt sich eine allgemeine Hyperämie, und jede Schnittsläche ist punktiert.

Die Gehirnhöhlen sind leer, die Protuberanzen normal.

Teile der Leber, Milz, Nieren und des Blutes werden in ein neues, irdenes Gefäß eingeschlossen und mit dem Siegel des Friedensrichters versehen. In ein zweites, gleichartiges Gefäß werden Magen und Darm gepackt und gleichfalls versiegelt.

# III. Autopsie des Kindes David Louis Samuel C . . .,

geboren am 10. September 1879.

Der Leichnam wird in seinem Bette im Hause à la F..... vorgefunden.

# A. Äußere Erscheinungen am Leichnam.

- 1. Das Kind, männlichen Geschlechts, scheint 6 Jahre alt zu sein. Länge des Körpers 1 m. Muskeln wenig, Panniculus schwach ausgebildet. Leichenflecke auf der hinteren Seite des Körpers, an den Ohren und Schenkeln. Haut des Unterleibes grünlich. Keine besonderen Merkmale.
  - 2. Zwei ekchymotische Flecken unter der Bindehaut beider Augen.
- 3. Ausgesprochene Leichenstarre an den Beinen, nicht an den Armen.
- 4. Kein fremder Körper in den natürlichen Öffnungen. Aus der Nase fließt ein gelbliches, schleimiges Liquidum.
  - 5. Das Kind hat alle Zähne. Die Zunge zeigt nichts besonderes.

## B. Oeffnung des Körpers.

#### I. Brusthöhle.

- a) Hals: Der Kehlkopf zeigt kein Ödem, ist aber stark hyperämisch; ebenso die Luftröhre und der Schlund.
- b) Lungen: Größe normal, keine Adhärenz, keine Flüssigkeit in der Brusthöhle. Die unteren Lappen sehr wenig hypostasiert; sie knistern beim Einschneiden und lassen beim Drücken ein wenig rötliches Blut auslaufen. Die oberen Lappen sind normal.
- c) Herz: Konsistenz und Größe normal. Die Herzkammern, Herzohren und die Gefäße enthalten wenig Blut. Herzklappen normal. Pericardium enthielt ein wenig Flüssigkeit.

## C. Bauchhöhle.

- 1. Beim Öffnen derselben bemerkt man einen eigentümlichen (krautartigen?) Geruch.
  - 2. Bauchfell und Netzhäute hyperämisch.
  - 3. Milz von normaler Konsistenz, aber etwas bleich.
- 4. Leber von normaler Größe und Konsistenz. An der Oberfläche bemerkt man weißliche Flecken und beim Einschneiden gelbliche Pünktchen verschiedener Größe, die den weißen Flecken der Oberfläche entsprechen.

- 5. Die Oberfläche der Nieren zeigt weißliche Flecken, denen beim Einschneiden gelbliche Inselchen entsprechen.
- 6. Blase kontraktiert, leer; die Schleimhaut zeigt eine hyperämische Stelle.
- 7. Magen scheint normal. Er enthält 75 g einer gelblichen, schleimigen Flüssigkeit, in deren Mitte sich schwärzliche Pünktchen befinden. Die Schleimhaut ist hyperämisch und der Länge der kleinen Krümmung nach finden sich zahlreiche Ekchymosen verschiedener Größe.

Vor dem Öffnen wurde unterhalb der Cardia und am unteren Teil des Dickdarmes eine Ligatur angebracht. Die im Magen enthaltene Flüssigkeit zeigte den oben erwähnten krautartigen Geruch. 1 Das Öffnen des Magens und der Eingeweide wurde in einem neuen, irdenen Topfe ausgeführt.

Die Oberfläche des Dünndarmes zeigte gelbliche, den Peyer'schen Drüsen entsprechende Flecken.

Die Eingeweide enthalten eine gelbliche, schleimige Flüssigkeit, die den erwähnten Geruch zeigt.

#### D. Kopf.

Nach Entfernung des Schädeldeckels mittels der Kreissäge bemerkt man, daß die Sinus und Gefäße der Schädelhöhle stark mit Blut angefüllt sind.

Hirnmembranen normal. Die Sinus der Basis und die Adergeflechte sind gleichfalls mit flüssigem Blut angefüllt. Beim Einschneiden zeigen Groß- und Kleinhirn allgemeine Hyperämie und jeder Schnitt ist punktiert. Die Gehirnhöhlen sind leer, Protuberanzen normal.

. Teile der Leber, Milz, Nieren und des Blutes werden in ein neues, irdenes Gefäß eingeschlossen und dasselbe mit dem Siegel des Friedensrichters versehen. Wegen des eigentümlichen Geruches des Mageninhaltes wurde Magen nebst Inhalt in ein zweites, später versiegeltes Gefäß gethan und die Eingeweide für sich in ein drittes.

(Folgen die Unterschriften der Ärzte, des Friedensrichters und seines Sekretärs.)

Laut Protokoll der Autopsie der Kinder Jules Emile, Julie Emilie und David Louis Samuel C... ziehen die Unterzeichneten folgende Schlüsse:

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Es stellte sich später heraus, daß die Kinder sogenannte Krautwurst gegessen hatten.

- 1. Bei den Kindern Jules Emile (I) und Julie Emilie (II) B1a und b zeigt sich eine stark ausgesprochene Asphyxie; weniger ausgesprochen beim Kinde David Louis Samuel (III) B1a und b.
- 2. Eine irritierende Substanz ist in den Magen eingeführt, hat daselbst und in den Gedärmen Verletzungen der Schleimhäute herbeigeführt: wenig ausgesprochen bei den Kindern Jules Emile und Julie Emilie C6, sehr ausgesprochen beim Kinde Louis Samuel C7. Dieselben Reizungen zeigen Kehlkopf und Schlund (I, II, III, Ba).
- 3. Die Substanz hat, nach erfolgter Absorption, wahrscheinlich Atmungsbeschwerden (Krämpfe) herbeigeführt. Daher die, besonders bei den Kindern Jules Emile und Julie Emilie (I u. II B I a u. b) beobachtete Erstickung sowie Degenerierung der Leber und Nieren, die bei dem Kinde David Louis Samuel C 4, 5, 7, besonders hervortreten; endlich Verflüssigung des Blutes (bei den drei Autopsien).
- 4. Dieselbe Substanz hat dieselben Störungen bei den drei Kindern hervorgerufen.

(Folgen die Unterschriften der Ärzte.)

Am 4. September wurde ich vom Untersuchungsrichter, nach erfolgter Beeidigung, mit der chemischen Untersuchung des vorliegenden Falles betraut. Außer den im Protokoll der Autopsie angeführten Leichenteilen wurde mir noch übermittelt: eine eiserne Pfanne, eine Flasche mit geronnener Milch, ein Bettlaken und ein Trinkglas, das etwa 40 g Himbeeren enthielt. Sämtliche Siegel waren intakt.

Die Besichtigung der Leichenteile bestätigte im wesentlichen die bei der Sektion von den Ärzten gemachten Beobachtungen. Ein für die chemische Untersuchung höchst fataler Umstand war, daß die Mägen und Eingeweide aller drei Kinder fast leer waren, der Inhalt eines jeden betrug kaum 50 ccm.

Was die am Schlusse des ärztlichen Gutachtens angeführte Degenerierung der Leber und Nieren anbetrifft, so konnte ich dieselbe nicht konstatieren: selbst unter dem Mikroskop zeigte sich keinerlei histologische Veränderung, was auch mit den im Protokoll der Autopsie enthaltenen Angaben IC3 und IIC3 übereinstimmt mit teilweiser

Ausnahme von III C 3 und 4. Fast alle Organe zeigten Hyperämie. Außerdem konstatierte ich noch einige gelbliche Flecken im Dünndarm des Kindes Jules Emile.

Auf dem Bettlaken fanden sich keine festen Fäkalmassen vor; hier und da einige braungrüne Flecken, die auf vegetabilische Lebensmittel deuteten und erkennen ließen, daß die Entleerungen flüssig, aber nicht blutig waren.

Die selbst mit Hilfe des Mikroskopes ausgeführte Besichtigung der Leichenteile sowohl als auch der anderen Objekte, wie: Milch, Pfanne und Himbeeren, ließ keinerlei verdächtige Substanz organischer oder unorganischer Natur erkennen, und da weder das ärztliche Gutachten noch die gerichtliche Expertise irgend einen Anhaltspunkt über die Natur des Giftes gaben, so war ich gezwungen, einen zu allen Giften führenden Weg einzuschlagen.

Wegen der sauren Reaktion der Contenta suchte ich zunächst— aber vergeblich — freie Mineralsäuren und Oxalsäure; dann richtete ich mein Augenmerk — ebenfalls erfolglos — auf die mögliche Anwesenheit von Salpeter, da in derselben Gegend einige Jahre vorher durch Verwechselung von Glaubersalz mit Salpeter in einer Familie heftige Krankheitserscheinungen aufgetreten waren.

Meinen Plan, unbekümmert um alle Gerüchte, einen allgemeinen Untersuchungsgang zu verfolgen, mußte ich zunächst aufgeben, weil der Untersuchungsrichter zwingende, auf eine Arsenvergiftung deutende Indizien zu haben glaubte. Bei der hier eintretenden Diskussion betonte ich auf das entschiedenste, dass für mich weder die Krankheitserscheinungen noch die Leichenbefunde irgend einen Hinweis auf Arsenvergiftung lieferten, daß überhaupt metallische Gifte kaum vorliegen könnten und meiner Ansicht nach alle Thatsachen auf ein pflanzliches Gift, den Drastica angehörend, wahrscheinlich Veratrum oder Colchicum, hinwiesen, und da diese Pflanzen jenen Bergbewohnern leicht zugänglich sind, ersuchte ich dringend, die Lokalinspektion im Beisein eines Sachverständigen zu wiederholen, um auf jene Pflanzen zu fahnden. Ebenfalls setzte ich geeigneten Ortes die Gründe auseinander, welche mich zu der festen Ueberzeugung führten, daß es sich im gegebenen Falle nicht um ein Verbrechen, sondern um eine zufällige Vergiftung handle; es sprachen dafür unter anderem der langsame Verlauf der Krankheit, die mit physischer Entwicklung und dem Alter steigende Resistenz der Kinder, und abgesehen von dem Umstande, dass der des Mordes verdächtige

Vater am gemeinschaftlichen Mahle teilgenommen hatte, ohne zu erkranken, wieß ich auf die Erfahrung hin, daß Landbewohner niederer Entwickelung kaum ihre Zuflucht zu einem raffinierten, langsam durch kleine Mengen vegetabilischen Giftes herbeigeführten Mord nehmen. Was das Unwohlsein der Mutter und Großmutter anbetrifft, so stellte es sich bald im Verlaufe der Untersuchung heraus, dass dasselbe in keinerlei Zusammenhang mit dem Erkranken der Kinder stand. Fürchtend, daß eine genauere Kenntnis des Vorgefallenen den Gang der chemischen Expertise beeinflussen könne, wurde von meinem Vorschlag, an einer erneuten Lokalinspektion teilzunehmen, Abstand genommen. artige Befürchtungen sind lediglich dazu angethan, die Arbeit des Chemikers zu erschweren und die Untersuchung unnütz zu verlängern; es gibt, meiner Ansicht nach, nur eine Art Expertise, welche es dem Chemiker selber erwünscht erscheinen läßt, allen Details fern zu bleiben und so wenig wie möglich in die den Prozess begleitenden Nebenumstände eingeweiht zu werden, das sind Untersuchungen von Schriftstücken. In den meisten anderen Fällen liegt es im Interesse aller, daß nichts verabsäumt wird, was dazu beitragen kann schon während der Voruntersuchung auf die auszuführende Arbeit das hellste Licht zu werfen. Wenn irgend etwas, so wäre nachstehendes, da es meine theoretische Voraussetzung zu bestätigen schien, geeignet gewesen, den Untersuchungsgang zu beeinflussen: Am 14. Oktober traf ein Schreiben des zuerst herbeigerufenen Arztes mit der Angabe ein, dass eine Verwandte des des Mordes verdächtigen Vaters beim Friedensrichter deponiert habe, die Kinder seien von demselben mit Helleborus vergiftet. - - Laut erhaltener Anweisung setzte ich, umbekümmert um diese Nachricht, die Untersuchung auf Arsenik fort.

Wie erwähnt, führte mich das Vergiftungsbild zu der Annahme einer Veratrum- oder Colchicumvergiftung; demgemäß machte ich der mit der Untersuchung betrauten Behörde die nötige Beschreibung der betreffenden Pflanzen und Pflanzenteile und wurde mir infolgedessen ein im Hause vorgefundener Beutel, dessen Inhalt sich als Zwiebeln erwies, übermittelt; ferner wurden dem gefänglich eingezogenen Vater noch ein Geldbeutel und eine wollene Unterjacke abgenommen, in deren Taschen sich Reste von Tabak, Heu, Wolle sowie Zündhölzchen, sonst aber nichts verdächtiges, vorfanden. Es wurde des weiteren konstatiert, daß die Kinder zu Mittag sogenannte Krautwurst, ein ausschließlich aus Vegetabilien: Spinat, Löwenzahn, Lattich und Kohl, bereitetes Nahrungs-

mittel, zu sich genommen hatten. Es erklärt dieses wohl den eigentümlichen, krautartigen Geruch, der beim Öffnen des Magens und der Eingeweide des Kindes David Louis Samuel wahrgenommen wurde, sowie die grünlich-braun gefärbten Fäkalmassen.

Beim Eintreffen der verdächtigen Massen standen mir die Rapporte der Ärzte noch nicht zur Verfügung und hielt ich es für angezeigt, den Untersuchungsrichter zu veranlassen, an den Friedensrichter in L... zu schreiben, um sich zu erkundigen, ob das eine oder andere Kind ärztlich behandelt sei und Medikamente erhalten habe; im letzteren Falle sei es unbedingt notwendig, mich von der Natur des Medikamentes zu unterrichten und, wenn irgend möglich, eine Probe desselben einzuschicken. - Ich sollte diese Vorsichtsmaßregeln nicht bereuen. -Am 5. September traf die Antwort des Friedensrichters ein. - Er teilte mit, daß ein Arzt zugezogen war, derselbe jedoch die Kinder Jules Emile und Julie Emilie bereits tot angetroffen habe; dem noch lebenden Knaben David Louis Samuel gab er ein Klystier mit Enzianschnaps und Wasser, verordnete Einreibungen und innerlich Pfefferminzalkohol sowie ein Pulver, von dem der Knabe aber nur wenig nehmen konnte, indem der Kinnbackenkrampf der Einführung desselben große Schwierigkeiten entgegensetzte. Von dem Pulver fand sich noch im Hause vor, dasselbe lag dem Briefe bei und erwies sich als Magisterium Bismuthi.

Nachdem, um nichts zu vernachlässigen, auf flüchtige Gifte, besonders Phosphor und Blausäure, vergebens geprüft, wurde, der erhaltenen Weisung gemäß, zunächst auf metallische Gifte, speziell Arsenik, gefahndet. Was den eingeschlagenen analytischen Gang anbetrifft, so genügt es anzuführen, daß die organischen Massen nach der Methode Fresenius und Babo mit Salzsäure und Kaliumchlorat zerstört und die Metalle mit Schwefelwasserstoff u. s. w. aufgesucht wurden. Die der Analyse unterworfenen und je für sich untersuchten Objekte waren:

- 1. Ein Teil der dicken Milch;
- 2. " der Leber des Kindes David Louis Samuel;
- 3. " " des Magens und der Gedärme des Kindes David Louis Samuel;
- 4. ein Teil der Leber des Kindes Jules Emile;
- 5. " des Magens und der Gedärme des Kindes Jules Emile;

- 6. ein Teil der Leber des Kindes Julie Emilie:
- 7. , des Magens und der Gedärme des Kindes Julie Emilie:
- 9. ein Teil des Bettlakens.
- 10. Obgleich alle zur Verwendung gelangten Reagentien wiederholt auf ihre Reinheit geprüft waren, wurden dennoch behufs einer Kontrollanalyse 100 g frischer Kalbsleber in gleicher Weise wie die verdächtigen Massen behandelt.

In dem Magen und in den Gedärmen, sowie in dem Bettlaken. nicht aber in der Leber des Kindes David Louis Samuel, gelang es mir, wenn auch kaum wägbare, so doch unverkennliche Spuren von Wismuth nachzuweisen.

Während ich in der Leber der Kontrollanalyse, der dicken Milch und den Leichenteilen der Kinder Jules Emile und Julie Emilie keine Spur von Arsen fand, lieferte zu meinem grössten Erstaunen die Leber des Kindes David Louis Samuel einen - allerdings kaum sichtbaren - Arsenspiegel; der Magen und die Gedärme desselben Kindes sowie das Bettlaken, welches mit dessen Exkrementen beschmutzt war, jeeinen sehr schwachen, aber deutlich sichtbaren Arsenspiegel im Marsh'schen Apparat. Die Arsenmengen waren jedoch so minim, dass sie unmöglich eine in verbrecherischer Absicht ausgeführte Arsenvergiftung andeuten konnten, und hätte ja auch in dem Falle die Leber den stärksten und nicht den schwächsten Arsenspiegel liefern müssen. Musste der Thatbestand auch ein Verbrechen ausschliessen, so drängte er doch zu der Annahme einer unabsichtlichen Arsenvergiftung. Es konnten die schwächlichen, schlecht genährten Kinder durch irgend eine Unvorsichtigkeit geringe Mengen Arsen in der Nahrung erhalten haben; die Giftmenge, zu gering um einen letalen Ausgang herbeizuführen, konnte die Konstitution der Kinder so erschüttert haben, daß sie an den indirekten Folgen des Arsens starben, was auch erklären konnte, warum das älteste, stärkste Kind, sowie die Mutter und Großmutter, je nach Alter und Resistenzfähigkeit, mehr oder weniger krank wurden und schliefslich genasen. War dem so, dann mussten die geringen Spuren von Arsen in den Leichentheilen der beiden anderen Kinder der ersten Analyse entgangen sein; ich konnte unmöglich die erhaltenen Arsenflecke unreinen Reagentien zuschreiben,

da sowohl die Kontrollanalyse als auch die fünf anderen, mit den Leichenteilen und der Milch ausgeführten Analysen, abermals deren absolute Reinheit konstatierten.

Sämtliche, mit Ausnahme der Kontrollanalyse, vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage abfiltrierten Flüssigkeiten waren noch vorhanden; ich wiederholte die erste Operation und leitete in jede derselben abermals zwölf Stunden lang, unter Erwärmen auf dem Wasserbade, Schwefelwasserstoffgas ein. Nachdem die Flüssigkeiten entsprechend für den Marsh'schen Apparat vorbereitet waren, ließ ich denselben jedes Mal zwei Stunden lang funktionieren und erhielt nun mit jeder Probe Arsenspiegel, jedoch so außerordentlich schwache, daß sie meistens nur mit der Lupe und beim Auflegen der Glasröhren auf weißes Papier sichtbar wurden. Jedenfalls stand ihre Stärke in keinem Verhältnis zu den aus der dritten Leiche und dem Bettlaken erhaltenen Flecken.

Es stand mir jahrelang ein Schwefeleisen zur Verfügung, das, von meinen Schülern und mir dutzende von Malen untersucht, nie auch nur Spuren von Arsen gab, dasselbe war verbraucht und ersetzt, und obgleich schon vorhergehende, außer den hier angeführten, Kontrollanalysen auch seine Reinheit zu ergeben schienen, so glaubte ich dennoch dessen Prüfung abermals vornehmen zu müßen, da sämtliche anderen Reagentien sich als absolut chemisch rein erwiesen hatten. Zu dem Zwecke wurden wiederum 100 g Kalbsleber zur Untersuchung gezogen, der Schwefelwasserstoff 24 Stunden 1 lang einwirken gelassen und die geeignete Flüssigkeit schliefslich, wie oben, zwei Stunden lang im Marsh'schen Apparat geprüft. Ich erhielt nun einen Anflug von Arsenspiegel, dessen Intensität den nach der zweiten Operation aus den Leichenteilen der Kinder Jules Emile und Julie Emilie erhaltenen Flecken und etwa 1/100 mg arseniger Säure entsprach. War somit auch nachgewiesen, daß dieses vorgefundene Arsen höchst wahrscheinlich aus dem Schwefeleisen stammte, so konnte dennoch nicht das gleiche für die in der dritten Leiche nachgewiesene Arsenmenge, deren Spiegel mindestens 1/10 mg arseniger Säure entsprach, angenommen werden. Ich war selbstverständlich gezwungen, die Sache weiter zu verfolgen;

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Bei den ersten Operationen wurde stets 12 Stunden lang mit H<sub>2</sub>S behandelt und die Entwicklung im Marsh'schen Apparat eine Stunde dauern gelassen.

es war angezeigt, die Untersuchung aller drei Leichen von neuem zu beginnen und die Verwendung des Schwefelwasserstoffes zu vermeiden.

In dem von Kaiser modifizierten 1 Schneider und Fyfe'schen Verfahren zum Nachweis des Arsens besitzen wir ein unschätzbares, treffliches Aushilfsmittel, um bei Arsenvergiftungen den Gebrauch von Schwefelwasserstoff zu umgehen. In einer späteren Mitteilung werde ich sowohl auf die Schwefelwasserstoff-Frage als auch auf diese Kaiser'sche Methode zurückkommen. Hier will ich nur in Erinnerung bringen, dass das Verfahren im wesentlichen darin besteht, die verdächtigen organischen Massen zunächst mit einem Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und mit 1/7 mit Wasser verdünnter Schwefelsäure zu digerieren, dann erbsengroße Stücke geschmolzenen Kochsalzes hinzuzusetzen und danach der Destillation zu unterwerfen. Die Dämpfe passieren einen kleinen Kolben, in welchem sich ein Krystall von Kaliumchlorat befindet, und werden schließlich in einem, destilliertes Wasser enthaltenden, Absorptionsapparat aufgefangen, das Chlor durch Erhitzen ausgetrieben und die Flüssigkeit im Marsh'schen Apparat geprüft.

Es wurden untersucht:

- 1. 100 g frischer Ochsenleber zur Kontrolle;
- 2. 100 g Leber, Milz, Niere und Blut des Kindes Jules Emile;
- 3. 100 g Leber, Milz, Niere, Blut und Darm des Kindes David Louis Samuel

Objekt 1 und 2 gaben keine Spur, Objekt 3 einen Anflug von ca.  $^{1}$ /<sub>100</sub> mg arseniger Säure. Sofort angestellte und später von einem meiner Schüler weiter fortgesetzte Versuche ergaben, daß die Kaiser'sche Methode, so vorzüglich sie auch ist, doch bei Arsenmengen bis zu 1 mg nicht immer ganz sichere Resultate liefert. Immerhin stand nun soviel fest, daß Arsen nur in der Leiche des Kindes David Louis Samuel vorhanden war, und angesichts der Thatsache, daß die Todesursache bei allen drei Kindern dieselbe war, mußte notwendig das Arsen zufällig und nicht böswillig in den Organismus des Kindes gelangt sein. Ein Gedanke, der mir zunächst gekommen wäre, hätte man nicht mit solcher Bestimmtheit durch Annahme einer Arsenvergiftung mich beeinflusst, ließ das Richtige finden. Ich untersuchte das dem ältesten der drei Kinder verabreichte Magisterium Bismuthi: — dasselbe war arsenhaltig!

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Programm der St. Gallischen Kantonsschule, 1875-76.

Für den Verlauf des ganzen Prozesses sollte dieser Nachweis von größter Tragweite werden, ohne ihn wäre ein schwerer juristischer Irrtum begangen, ein Unschuldiger verurteilt. Hier die Thatsache: Wenige Zeit vor den Kindern — im Monat Juli — starb der Schwiegervater des Angeklagten, und zwar nach Aussagen des Arztes unter den gleichen Symptomen wie die Kinder; damals wurde eine Peritonitis diagnostiziert; jetzt, nach dem tragischen Ende der Kinder, wurde eine Vergiftung des Greises vermutet und auch diese That dem Angeklagten zugeschrieben. — Weil der arme Teufel einstens im Walde beim Holzstehlen ertappt wurde, sollte er nun zum Begehen des scheußlichsten Verbrechens fähig sein! Vox populi, vox Dei?!

Die Folge dieser Vermutung war, dass zur Exhumation der Leiche geschritten werden sollte. Als ich, in der festen Überzeugung, die Kinder seien einem pflanzlichen Gifte erlegen, den Einwand machte, daß - es waren über fünf Monate verflossen - durch jedenfalls eingetretene Verwesung der Nachweis eines organischen Giftes höchst wahrscheinlich nicht mehr gelingen würde, äußerte sich die Behörde dahin, daß trotzdem die Ausgrabung und chemische Untersuchung der Leiche vorgenommen werden müsse, indem die Möglichkeit eines Mordes durch ein anderes als das bei den Kindern verwendete Gift vorläge und dafs, selbst im Falle des Nichtentdeckens des letzteren, wohl aber durch Auffinden irgend eines Giftes im Körper des verstorbenen Schwiegervaters, triftige Gründe für die Schuld des Angeklagten sprächen. Da gelang es mir, die Arsen-Vergiftungsfrage zu beantworten, und nur wenige Stunden vor unserer geplanten Abreise zur Exhumation wurde darauf verzichtet. Es ergab sich, dass der Verstorbene fünf Tage lang gelitten, von dem Arzte mit demselben Magisterium Bismuthi wie die Kinder behandelt worden, und wennschon die in demselben enthaltene Arsenmenge nicht hinreicheud gewesen wäre, um eine Vergiftung herbeizuführen, so hätte doch jedenfalls die chemische Untersuchung reichlichere Mengen von Arsen als in dem Leichnam des Kindes nachgewiesen - gestützt auf exakte Forschung wäre der Schuldlose verurteilt! Welch' Glück bei all' dem Unglück! Wäre nur das eine, mit dem Wismuth behandelte, Kind gestorben oder wären alle drei damit behandelt worden und der Arsengehalt desselben nicht konstatiert, so ist - bei dem allgemein verbreiteten Gerüchte einer Arsenvergiftung mit Sicherheit anzunehmen, dass Geschworene und Richter den unwiderlegbaren Beweis eines Giftmordes als geliefert betrachtet haben würden.

Die nun folgende Untersuchung auf vegetabilische Gifte wurde nach dem Stas-Otto'schen Verfahren vorgenommen. Es wurden untersucht:

- 1. der Rest der dicken Milch;
- 2. ein Teil des Magens und der Gedärme des Kindes Jules Emile;
- 3. ein Teil des Magens und der Gedärme des Kindes Julie Emilie:
- 4. ein Teil der Leber, Nieren und des Blutes des Kindes David Louis Samuel;
- 5. die Reste der Lebern, Nieren, Milz, Mägen und Gedärme der drei Kinder vereinigt;
- 6. Kalbsleber und Kalbsdarm zur Kontrolle.

Resultat: In der Milch wurde nichts Verdächtiges vorgefunden, ebenfalls nicht in den alkalischen Ätherauszügen der Leichenteile; dahingegen hinterließen die sauren Ätherauszügen ach einer ersten Reinigung eine braungelbe, amorphe Masse, welche sämtliche allgemeinen Alkaloidreaktionen gab. Die bei jeder einzelnen Analyse erhaltenen Mengen waren jedoch so geringe, daß ich gezwungen war, behuß einer vollständigen Reinigung, alles zu vereinigen; es konnte dieses um so eher geschehen, als alle Rückstände sich in jeder Beziehung gleich verhielten und die Todesursache der drei Kinder ja ein und dieselbe war. Nach dem Auflösen der vereinigten Rückstände in destilliertem Wasser resultierten 60 ccm Flüssigkeit; dieselbe wurde in zwei gleiche Teile geteilt, der eine zum physiologischen Versuch — nötigenfalls konnte das Gift abermals extrahiert werden —, der andere zur weiteren Reinigung und chemischen Prüfung verwendet.

Ich habe es mir zur Pflicht gemacht, in Vergiftungsfällen alle entscheidenden Reaktionen, chemische sowohl als auch physiologische, vor Zeugen auszuführen; so auch hier. Nach Vereinbarung mit dem Untersuchungsrichter wandte ich mich an die Herren Doktoren Dind und Roux, welche beide, mit nie versagender Liebenswürdigkeit, mir ihre wertvolle Hilfe in dankenswertester Weise zu Teil werden ließen.

Ich lasse in der Übersetzung unsere Rapporte folgen:

"Die zum Experiment verwendete Flüssigkeit ist eine wässerige, leicht mit Weinsäure angesäuerte, von Alkohol, Ather, Fett u. s. w. vollkommen befreite Lösung von rötlich-brauner Farbe und schwachem Geruch nach Fleischextrakt; sie stammt aus den Lebern, Nieren, Milz, Blut, Mägen und Gedärmen der Kinder C...

Das verwendete Tier ist ein kräftiges, vollkommen gesund erscheinendes Kaninchen. Nachdem an der linken Seite, nahe am Wirbel, die Haare sorgfältig entfernt sind, wird um 9 Uhr 20 Minuten mit der Pravaz'schen Spritze eine erste subcutane Injektion von 5 ccm gemacht. Das in Freiheit gesetzte Tier scheint keineswegs durch die Einspritzung beeinflußt zu sein.

Um 9 Uhr 45 Minuten eine zweite Einspritzung von 10 ccm; das Tier fährt fort, scheinbar nicht zu leiden.

Um 10 Uhr letzte Einspritzung von 15 ccm.

Von 10 Uhr ab beobachtete Prof. Brunner das Tier allein. Um 10 Uhr 45 Minuten beginnt Speichelflus, die Atmung wird beschleunigt. Das Tier verweigert alle feste Nahrung, trinkt aber begierig. Um 11 Uhr 30 Minuten leichte Konvulsionen, krampfhaftes Stoßen mit dem Kopfe, Streckung der Hinterbeine; Speichelflus dauert an, Puls verlangsamt. Gegen 12 Uhr scheint das Tier sich zu erholen, nimmt Nahrung zu sich und ist scheinbar außer aller Gefahr, so daß Beobachter das Laboratorium verließ; als er um 2 Uhr zurückkam, war das Kaninchen tot und zeigte bereits ausgesprochene Leichenstarre. Der Tod war wahrscheinlich schon vor einer Stunde eingetreten. Das Tier hatte Exkremente verloren.

## Autopsie

(20 Stunden nach dem Tode).

Äußere Prüfung: Kein besonderes Kennzeichen; Leichenstarre fast verschwunden. Es werden zunächst die oberhalb der Injektionsstelle liegenden Partien untersucht. An der Stelle selbst erscheinen die Muskelteile etwas trocken und gelb bis braungelb gefärbt. Die Färbung rührt wahrscheinlich von dem durch die injizierte Flüssigkeit geäußerten Druck oder von dem Eindringen einer in der Flüssigkeit enthaltenen Substanz her. Nirgends zeigt sich Entzündung oder Ätzung.

Brusthöhle, Hals. Die in der Brusthöhle und dem Hals befindlichen Organe werden gemeinsam herausgelöst; ihre Prüfung erlaubt ein einziges pathologisches Faktum festzustellen: eine bedeutende Injektion von Blut, die sich von einem Teil des Kehlkopfes und der Luftröhre bis zum anderen zieht; kein Schleim im Innern.

Bauchhöhle. Man bemerkt nichts anormales. Nach einer Ligatur an der Cardia und am Rectum wird der ganze Verdauungskanal heraus-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Tinktoriale Eigenschaft des Colchicins.

genommen und von oben herab geöffnet. Der Magen enthielt wenig Nahrung und etwas Schleim. Seine Wandungen zeigen überall bräunliche Punkte, die von zahlreichen kapillaren Hämorrhagien herrühren. Die Hämorrhagie war nirgends heftig genug, um geronnenes Blut zu bilden.

Der Dünndarm zeigt von einem Ende zum anderen am oberen Teile Hyperämie. Keine Hämorrhagie.

Blase völlig leer.

Die anderen Organe der Bauchhöhle sind normal.

## Schlufsfolgerung:

- 1. Der Tod des Tieres ist nicht die Folge von durch die Einspritzung eingeführten Fäulniselementen (septischer oder pyämischer Natur).
- 2. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das Tier einer akuten Vergiftung unterlegen und wurde das Gift durch die subcutane Injektion eingeführt.
- 3. Die durch die Autopsie der Kinder C... erhaltenen Resultate sowie diejenigen unseres Experimentes mit dem Kaninchen zeigen eine gewisse Analogie."

(Folgen die Unterschriften.)

Der nicht zum physiologischen Experiment verwandte Teil der Lösung wurde zum weiteren chemischen Nachweis des Giftes auf bekannte Weise mit Calciumcarbonat, Bleiacetat, durch Lösen in Äther und Chloroform gereinigt. Es gelang auf diese Weise, Colchicin als gelbe, amorphe Masse mit allen Zeichen der Reinheit zu erhalten. Auf die Zunge gebracht, verursachte es nach einiger Zeit, bei anhaltend bitterem Geschmack, Übelsein und reichliche Speichelabsonderung; auf die Nasenschleimhaut appliziert, stellte sich bald Jucken und Niesen ein. Die wässerige Lösung zeigte eine intensiv gelbe Färbung.

Tannin . . . . . gab einen gelblich-weißen Niederschlag,
Jodlösung . . . . " " braunen Niederschlag,
Kaliumquecksilberjodid " " weißen Niederschlag,
Goldchlorid . . . " " gelben Niederschlag,
Platinchlorid . . . " " gelblichen Niederschlag,
Phosphormolybdänsäure " " gelben Niederschlag.

Mit konzentrierter Salpetersäure von 1,4 spez. Gewicht entstand eine schwach violette 1, bald hellbraun werdende Färbung, die nach dem Verdünnen mit Wasser und Übersättigen mit Ätznatron orangerot wurde. Chlorwasser erzeugte einen gelblich-weißen, in Ammoniak mit orangegelber Farbe löslichen Niederschlag. Auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure trat erst eine gelbe Färbung ein; dann, nach dem Zufügen eines Tropfens Salpetersäure, entstand eine violette Färbung, die bald in gelb und braun überging, nach dem Übersättigen mit Ätznatron aber wieder orangerot wurde.

Nach all' diesen Reaktionen war die Gegenwart des Colchicins zweifellos festgestellt und erwähne ich noch, daß die Kontrollanalyse jeden Irrtum, z.B. mit Colchicin zu verwechselnde Ptomaïne, ausschloß.

Es blieb mir nur noch übrig, die vergiftende Wirkung des aus der Pflanze dargestellten Colchicins an einem lebenden Tiere zur Erscheinung zu bringen und mit den oben beschriebenen, am Versuchstier beobachteten Symptomen zu vergleichen. Da nach den vollendeten chemischen Reaktionen noch etwa 2 mg des aus den Leichenteilen extrahierten Colchicins übrig blieben und auf das Einsenden eines Beweisstückes verzichtet wurde, so beschloß ich, an einem ganz jungen, 2 bis 3 Wochen alten Kaninchen einen Gegenversuch vorzunehmen und applizierte demgemäß dem Tiere das Gift durch subcutane Injektion. Nach Verlauf einer Stunde zeigte das Kaninchen Unruhe, streckte mühsam die Hinterbeine, erholte sich dann aber und war Nachmittags— die Versuche begannen um 9 Uhr Morgens— wieder völlig genesen. Trotz der Jugend des Tieres war die Colchicinmenge jedenfalls zu gering.

Ein anderes Kaninchen, gleichen Alters wie das vorige, dem ich  $0.01\,\mathrm{g}$  Colchicin unter die Haut spritzte, bot dagegen das beim ersten Versuchs-

¹ Fast zu gleicher Zeit, als der vorliegende Fall sich hier abspielte, stand in Paris ein Mann vor den Geschworenen, welcher seiner Frau Colchicin verschrieben hatte, und da dieselbe plötzlich starb, des Giftmordes angeklagt war. Es gelang den Experten nicht, das Colchicin mit genügender Sicherheit nachzuweisen (Brouardel, Annales d'Hygiène 1886, p. 230—283) und der Mann wurde freigesprochen. Als ich mit Herrn Ogier, einem der Mitarbeiter Brouardel's, in Paris über die uns interessierenden Colchicin-Intoxikationen sprach, fragte er mich, ob ich nicht beobachtet habe, daß das aus Leichen extrahierte Colchicin mit Salpetersäure nicht so scharf reagiere wie das der Pflanze entnommene, eine Frage, die ich bejahen konnte.

tier wahrgenommene Vergiftungsbild. Nach  $^3/_4$  Stunden konvulsivisches Strecken des Kopfes und der Hinterbeine, allgemeine Schwäche und Diarrhöe. Um 2 Uhr traten Reflexkrämpfe ein, gegen 4 Uhr wurde das Tier starr und starb um 5 Uhr unter heftigen tonischen Krämpfen.

Bei der Autopsie zeigte sich die Pia mater des Gehirnes etwas kongestioniert; Kehlkopf und Luftröhre stark entzündet und die Eingeweide sowie der ganze Darm, besonders der Dünndarm, hyperämisch.

Das am Schlusse des Rapportes von mir abgegebene Gutachten lautete:

- Die chemische Analyse hat erwiesen, daß die Leichen der drei Kinder sowie die dieke Milch kein unorganisches Gift enthielten. Das in den Exkrementen sowie den Leichenteilen des Knaben David Louis Samuel konstatierte Arsen stammte aus dem dem Kinde verabreichten Medikamente (Magisterium Bismuthi), welches als Verunreinigung Spuren Arsen enthielt.
- 2. Die dicke Milch war auch frei von organischen Giften.
- 3. Die bei dem Angeklagten vorgefundenen Objekte enthielten nichts Verdächtiges.
- 4. Die chemische Analyse konstatierte in den drei Leichen die Anwesenheit von Colchicin, dem giftigen Bestandteil der Herbstzeitlose. Der chemische Nachweis wurde durch das physiologische Experiment bestätigt und ging aus demselben hervor, daß die am Versuchstier beobachteten Erscheinungen den an den verstorbenen Kindern wahrgenommenen entsprachen. Die Wirkungen des Colchicins sind die eines irritierenden, drastischen, teilweise diejenigen eines narkotischen Giftes. Was die Vergiftungserscheinungen anbetrifft, so treten dieselben in den meisten Fällen erst nach einiger Zeit, der Tod in ca. 24 Stunden, manchmal erst nach 2 bis 3 Tagen ein. Das Colchicin verursacht Magen- und Darmentzündung, heftige Durchfälle, Schmerzen im Munde und Kehlkopf, intensiven Durst, Speichelfluß und Erbrechen. Die Respiration ist erschwert und treten konvulsivische Krämpfe ein.
- 5. Die Todesursache der drei Kinder war jedenfalls eine Vergiftung durch Herbstzeitlose; ob es sich um ein Verbrechen oder einen Zufall handelt, das zu entscheiden liegt nicht im Bereich des chemischen Experten.

Soweit die gerichtlich-chemische Untersuchung. — An der Hand derselben wurde das Beweisverfahren an Ort und Stelle wieder aufgenommen; es ergab, daß die Kinder selber die massenhaft in der Nähe des Hauses wachsende Herbstzeitlose zu sich genommen hatten. Diese wichtige Thatsache entging den früheren Untersuchungen, weil die Angaben in dem jedem Nichtjurassier so schwer verständlichen Patois gemacht wurden. — Die Schuldlosigkeit des angeklagten Vaters war erwiesen! —

Der vorliegende Fall darf insofern Anspruch auf Interesse erheben, als er über die Colchicin-Intoxikation weitere Aufschlüsse gibt und ein vollständiges Bild derselben entwirft; er ergänzt unsere Kenntnisse über die Vergiftungssymptome sowie die im Leichnam gefundenen pathologischen Veränderungen und liefert gleichzeitig einen neuen Beweis für die bei forensischen Untersuchungen sich darbietenden Schwierigkeiten. — Der Kampf um die Wahrheit ist hart!

# Mitteilung aus dem Laboratorium von E. Reichardt. Quantitative Trennung von Arsen und Antimon.

Von O. Koehler, stud. chem.

Rose erwähnt in seinem "Handbuch der analytischen Chemie" (6. Aufl., II, p. 423) eine Trennung des Antimons von Arsen, welche darauf beruht, daß er beide durch Fällen mit Schwefelwasserstoff in Schwefelverbindungen verwandelt und diese mit konzentrierter Salzsäure in gelinder Wärme behandelt; hierbei löst sich  $\mathrm{Sb}_2\mathrm{S}_3$ , während gelbes  $\mathrm{As}_2\mathrm{S}_3$  ungelöst zurückbleibt. Doch erwähnt er zugleich, daß diese Trennungsmethode nicht quantitativ genau sei, da sich bei der Einwirkung konzentrierter Salzsäure in Verbindung mit  $\mathrm{Sb}_2\mathrm{S}_3$  immer etwas  $\mathrm{As}_2\mathrm{S}_3$  lösen müsse. Versuche derart bestätigten diese Angabe vollständig, führten aber zu weiteren Proben in umgekehrter Weise, ob man diese beiden Elemente nicht quantitativ trennen könne, wenn man sie nicht erst in Schwefelverbindungen überführe, sondern durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine heiße, konzentrierte, salzsaure Lösung nur  $\mathrm{As}_2\mathrm{S}_3$  fälle, während Sb in Lösung bleibe. Es war demnach zu entscheiden, ob durch  $\mathrm{H}_2\mathrm{S}$  arsenige Säure bei Gegenwart von Antimon-

verbindungen aus heißer, konzentrierter, salzsaurer Lösung vollständig als As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> gefällt werde.

## I. Bestimmung von wenig Arsen neben viel Antimon.

Bei diesen Versuchen wurden eine Lösung von Antimontrichlorid, spez. Gewicht = 1,33 (dem Liquor stibii chlorati der Pharmakopöe), sowie konzentrierte Salzsäure vom spez. Gewicht = 1,124 und eine Lösung von 1 g As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 1 l destilliertem Wasser verwendet.

Durch verschiedene Versuche wurde zunächst festgestellt, daß auf 1 Teil SbCl3 wenigstens 2 Teile der konzentrierten HCl nötig waren, um eine Fällung des SbCl3 durch H2S aus heißer Lösung zu verhindern; weniger HCl oder Zusatz von Wasser bewirkten eine Fällung von Sb<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Hierauf wurden 20 ccm der SbCl<sub>3</sub>-Lösung und 45 ccm konzentrierter HCl genommen und ferner 5 ccm der erwähnten Lösung von As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, so dass also 5 mg As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugefügt waren. Dieses Gemisch wurde bis nahe zum Sieden erwärmt und H2S eingeleitet, bis dasselbe nach Umschütteln noch kräftig vorwaltete; As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> hatte sich dann zu kleinen Klümpchen zusammengeballt. Sodann wurde durch ein mit HCl1 angefeuchtetes Filter filtriert und der Niederschlag mit einer verdünnten HCl (1:3) ausgewaschen, bis ein Tropfen der Waschflüssigkeit in HoS-Wasser keine Rötung mehr hervorrief, demnach Antimonchlorid aus dem Filter vollständig herausgespült war. (Waschen mit Wasser ist zu vermeiden, da durch dasselbe das Antimon entweder als Sulfid oder als Oxychlorid ausgeschieden wird und auf dem Filter zurückbleibt; eine Salzsäure vom Verhältnis 1:3 bewirkt dies jedoch nicht.)

Diesen so erhaltenen Niederschlag könnte man nach dem Entfernen etwaig vorhandenen Schwefels durch CS2 (siehe Puller, Fresenius, Analytische Chemie X, p. 42 ff.) bei 1000 trocknen und das As als As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> bestimmen; doch ist es äußerst langwierig und erfordert stundenlanges Auswaschen des Niederschlags mit Wasser, um die letzte Spur von HCl zu entfernen; das Vorwalten derselben kohlt jedoch das Filter und hebt die Bestimmung auf. Deshalb wurde das As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> durch Bromwasser oxydiert und dabei folgendermaßen verfahren: Das Filter

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Diese Vorsicht ist unbedingt nötig, da beim Befeuchten mit Wasser oder Nichtbefeuchten des Filters sich sofort Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ausscheidet, welches erst durch langes Waschen mit konzentrierter HCl entfernt werden kann.

wurde mitsamt dem Niederschlage noch feucht in ein Becherglas gebracht, mit Bromwasser mit Hilfe der Reichardt'schen Bromspritzflasche (Archiv d. Pharm. 1880, Bd. 217, p. 21) übergossen und einige Zeit stehen gelassen. Sodann wurde von den Filterrückständen abfiltriert, mit NH2 gut ausgewaschen und schliefslich NH2 bis zur Entfärbung zugesetzt. Nach Zusatz einer überschüssigen Menge Magnesiamixtur wurde die Flüssigkeit entweder 24 Stunden der Ruhe überlassen oder mit Hilfe des Rührapparats 5 Minuten lang gerührt und 1 bis 2 Stunden stehen gelassen. Während dieser Zeit hatte sich sämtliche As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als krystallinisches Ammoniummagnesiumarseniat abgeschieden. Der Niederschlag wurde auf einem bei 1030 getrockneten, gewogenen Filter gesammelt, mit Ammoniakwasser (1 Teil NH2 und 3 Teile Wasser) ausgewaschen, bis das Filtrat nach Ansäuern mit Salpetersäure mit salpetersaurem Silber versetzt kein Opalisieren mehr zeigt, 1 und schliefslich bei 102 bis 1040 bis zum konstanten Gewicht, d. h. bei nicht zu großen Mengen, 1 bis 2 Stunden im Luftbad getrocknet; man erhält so einen Niederschlag von der Zusammensetzung:

$$2(NH_4MgAsO_4) + H_2O_{,2}$$

aus dessen Gewicht man As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berechnet.

Den Niederschlag kann man außerdem noch nach dem Wittstein und Puller'schen Verfahren3 glühen und als Magnesiumpyroarseniat bestimmen, doch bedarf es längerer Erfahrung und Übung, um besonders bei kleinen Mengen gute Resultate zu erzielen, da zu leicht durch das entweichende NH3 etwas Arseniat zu As reduziert wird und entweicht und besonders von dem in den Poren des Filters sich festgesetzt habenden Niederschlag beim Veraschen desselben ein großer Teil verloren geht. Dagegen ist es auch weniger geübten Analytikern leichter, bei den jetzigen vollständig luftdicht schließenden Filtergläschen und einiger Vorsicht mit Hilfe der getrockneten Filter gute Resultate zu erzielen und das Ammoniummagnesiumarseniat nach dem Trocknen bei 102 bis 1040 als 2(NH<sub>4</sub>MgAsO<sub>4</sub>) + H<sub>2</sub>O zu bestimmen.

Hat man eine größere Menge von Ammoniummagnesiumarseniat, so kann man sehr gut das von L. F. Wood angegebene Verfahren an-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Fresenius, Quant. Analyse II, p. 369.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Fresenius, Analyt. Chemie X, p. 61.

<sup>3</sup> Fresenius, Analyt. Chemie X, p. 62 ff.

wenden, <sup>1</sup> indem man die kleine Menge des Niederschlags, welche sich nicht leicht vom Filter trennen läßt, samt diesem bei 102 bis 1040 bis zum konstanten Gewicht trocknet und als  $2(\mathrm{NH_4MgAsO_4}) + \mathrm{H_2O}$  bestimmt, die andere Masse desselben jedoch in einen Porzellantiegel bringt und nach dem dort angegebenen Verfahren und mit der nötigen Vorsicht in Magnesiumpyroarseniat verwandelt und als solches wiegt, den Arsengehalt dann aus beiden gefundenen Resultaten berechnet. Hier handelte es sich nur um kleine Mengen Arseniat, weshalb dasselbe, wie schon erwähnt, bei 102 bis  $104^{\circ}$  getrocknet und als  $2(\mathrm{MgNH_4AsO_4}) + \mathrm{H_2O}$  bestimmt wurde.

Es wurden erhalten:

| I. $0,005 \text{ g As}_2\text{O}_3$ , 20 ccm Sb0             | Cl <sub>3</sub> , 45 ccm  | konzentriert | e HCl.  |
|--|---------------------------|--------------|---------|
| Gefunden:  | a.                        | b.           | C.      |
| $2(NH_4MgAsO_4) + H_2O =$                                    | 0,0090                    | 0,0090       | 0,0095  |
| Daraus berechnet:  |                           |              |         |
| $As_2O_3 =$  | 0,0047                    | 0,0047       | 0,00495 |
| II. 0,002 g As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 20 ccm Sb       | Cl <sub>3</sub> , 40 ccm  | HCl.         |         |
| Gefunden:  | a                         | .!           | b.      |
| $2\left(\mathrm{NH_{4}MgAsO_{4}}\right) + \mathrm{H_{2}O} =$ | 0,0                       | 038          | 0,0035  |
| Daraus berechnet:  |                           |              |         |
| $\mathrm{As}_2\mathrm{O}_3 =$                                | 0,0                       | 0198         | 0,00182 |
| III. $0.010 \text{ g As}_2\text{O}_3$ , $20 \text{ ccm S}$   | bCl <sub>3</sub> , 50 cci | n HCl.       |         |
| Gefunden:  | a                         |              | b.      |
| $2\left(\mathrm{NH_{4}MgAsO_{4}}\right)+\mathrm{H_{2}O}=$    | 0,0                       | 191          | 0,0190  |
| Daraus berechnet:  |                           |              |         |
| $As_2O_3 =$  | 0,0                       | 0995         | 0,00989 |

Diese Analysen beweisen, dass man auf diese Weise Arsen sehr gut von Antimon trennen und der Menge nach bestimmen kann.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Fresenius, Analyt. Chemie XIV, p. 356 ff.

# Bereitung der Benzoësäure aus Harz.

Von A. Starting, Apotheker in Rhede.

Die in den Preislisten der Drogisten als Acid. benzoic. e Siam-Benzoë subl. aufgeführte Säure ist wohl stets die sogenannte maskierte Benzoësäure, d. h. eine künstlich dargestellte Säure, welche, mit Siam-Benzoë vermischt, der Sublimation unterworfen worden ist. Die Pharmakopöe verlangt jedoch die nur aus Harz sublimierte Säure, wenn sie auch keine Bereitungsmethode angibt. In der 6. und 7. Auflage der preußischen Pharmakopöe ist eine Bereitungsmethode angegeben; es wird also dem Apotheker zur Pflicht gemacht, dieses wichtige Arzeneimittel selbst zu bereiten, wie auch in der Ordnung ist, da eine maskierte Säure nicht von einer, die nur aus Benzoëharz dargestellt ist, unterschieden werden kann. Nach meiner Erfahrung wird die Benzoësäure in wenigen Apotheken dargestellt; ich bin überzeugt, daß Kollegen, die bisher die Säure kauften, diese selbst darstellen werden, wenn sie einmal einen Versuch nach meiner Methode gemacht haben werden, womit nicht gesagt sein soll, daß viele Kollegen nicht eben so gute Methoden haben.

Ich gebe die Größenverhältnisse des Sublimiergefäßes und des Aufnahmekastens so an, wie ich sie in Gebrauch habe; ein Abweichen von diesen Verhältnissen hat nichts zu bedeuten, wenn auch ein kleines Sublimiergefäß und ein großes Aufnahmegefäß zum guten Gelingen der Arbeit notwendig sind; man nimmt die Gefäße, wie man sie eben zur Hand hat.

Ein Kasten von 23/4 Fuß Länge, 1 Fuß Breite und 1 Fuß Tiefe wird, wenn die Innenfläche nicht glatt gehobelt ist, mit Glanzpapier überklebt, auch der Deckel und die Fugen von außen verklebt. Ein rundes Loch, der Größe des Sublimiergefäßes genau entsprechend, wird mittels einer feinen Säge und einer Raspel in die Längsseite des Kastens gemacht. Ein Gefäß aus Messing oder Kupfer von 3 Zoll Durchmesser und 2 Zoll Höhe (man findet in Kolonialwarenhandlungen Wagschalen von dieser Form, die sich sehr gut dazu eignen, nur müssen sie aus einem Stück Metall gemacht sein, der Boden darf nicht eingelötet sein) wird mit 35 g gepulverter Siam-Benzoë beschickt und durch drehende Bewegung etwa 1/2 Zoll tief dem Kasten fest eingefügt, nachdem man diesem vorher eine feste Lage gegeben hat. 2 bis 3 Zoll über dem Sublimiergefäß hängt eine runde Pappscheibe, um das Zurück-

fallen des Sublimats zu verhindern. Man erhitzt nun mit einer kleinen Spiritusflamme während der Dauer von 4 Stunden, läßt erkalten und nimmt das Sublimiergefäß aus dem Kasten, ohne diesen aus seiner Lage zu entfernen. Der Rückstand muß eine schwarze, poröse Masse darstellen. Diese wird herausgekratzt, das Gefäß von neuem mit 35 g Benzoë beschickt und wieder 4 Stunden erhitzt. Ich mache auf diese Weise 3 Sublimationen täglich, für jede ist ungefähr 70 g Spiritus erforderlich. Wenn der Schluß zwischen Kasten und Sublimiergefäß locker wird, so legt man um den Rand des Sublimiergefäßes einen Papierstreifen.

Man kann auf diese Weise viele Tage sublimieren, ehe der Kasten geöffnet und entleert zu werden braucht.

Bei der letzten Bereitung machte ich 14 Sublimationen, ehe ich den Kasten geöffnet habe. Es waren in demselben 120 g einer weißen Säure, die nur einen schwachen Stich ins Gelbe zeigte. Die Ausbeute betrug also 25 Proz. Hager gibt als Ausbeute 4 bis 10 Proz. an.

Siam-Benzoë soll mit Sumatra-Benzoë vermischt in dem Handel vorkommen. Eine daraus bereitete Säure würde Zimtsäure enthalten; ich habe dieses bis jetzt noch nicht gefunden. Befürchtet man Verfälschung, so kann man ja das Harz nach der bekannten Methode mit Kaliumpermanganat vorher untersuchen.

Wenn auch bei einer Ausbeute von 25 Proz. die Arbeit nicht lohnend ist, so ist doch das Bewußstsein, dieses wichtige Arzeneimittel in echter Ware zu besitzen, Belohnung genug. Die Arbeit nimmt keine Zeit in Anspruch, da eine Beobachtung überflüssig und das dreimalige Beschicken im Tage in höchstens einer halben Stunde geschehen ist.

# B. Monatsbericht.

# Pharmaceutische Chemie.

Charta sinapisata. Auf Grund der vielen in den letzten drei Jahren vorgenommenen Untersuchungen von Senfpapier eigener und fremder Fabrikation formuliert E. Dieterich die an ein gutes Senfpapier zu stellenden Anforderungen in folgender Weise: 1. die auf eine Fläche von 100 qcm Papier aufgetragene Senfmehlmenge muß abgeschabt mindestens 1,5 g betragen; 2. das vom Papier abgeschabte Senfmehl muß

mindestens 1 Proz. ätherisches Senföl liefern. — Die Bestimmung des Senföls geschieht in der Archiv Bd. 225, p. 565, augegebenen Weise. (Helfenberger Annalen, 1888.)

Die Zusammensetzung des Jeyes'schen Creolins. Das von Jeyes in England dargestellte und von der Hamburger Firma W. Pearson & Co. in Deutschland vertriebene und mit dem Namen Creolin bezeichnete Präparat ist wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen (vergl. Archiv Bd. 226, p. 123 u. 217), ohne daß es bisher gelungen wäre, seine Zusammensetzung festzustellen. Gleichwohl wird das Creolin von medizinischer Seite als Desodorans ersten Ranges hoch gepriesen und als Antisepticum der Zukunft bezeichnet; es finden sich nur ganz vereinzelt Stimmen, welche vor unbeschränkter Anwendung eines in seiner Zusammensetzung unbekannten Mittels warnen. Seitens der Fabrikanten ist das (Jeyes'sche) Creolin seiner Zeit als ein Produkt der trockenen Destillation einer bestimmten, nur in England vorkommenden Sorte Steinkohlen bezeichnet worden. Dem stehen die Resultate der Untersuchungen von Fischer, Biel, Schenkel etc. (a. a. 0.) entgegen. Die letzte Analyse stammt von Th. Weyl; danach enthält das Creolin 56,9 Proz. Kohlenwasserstoffe, 22,6 Proz. Phenole, 0,4 Proz. Säuren und 2,4 Proz. Natrium, und zwar die Phenole gebunden am Natrium als Phenolate, welche die Kohlenwasserstoffe in Lösung erhalten sollen (?).

Otto und Beckurts haben nun ebenfalls das (Jeyes'sche) Creolin einer genauen Untersuchung unterworfen, sie fanden in 100 Teilen Creolin:

| Kohlenwasserstoffe 59,6 | Abiëtinsäure 23,0 |
|-------------------------|-------------------|
| Phenole 10,4            | Natron 2,8        |
| Pyridinbasen 0.8        | Wasser            |

"Hiernach ist das Jeyes'sche Creolin als eine Mischung von höher siedenden Phenolen (100 proz. rohe Carbolsäure des Handels) und kleine Mengen Pyridinbasen enthaltenden Teerölen mit Natronbarzseife und Wasser zu betrachten." Es macht keine Schwierigkeiten, aus Natronharzseife (durch Auflösen von Kolophonium in verdünnter Natronlauge), Steinkohlenteerölen (Siedepunkt 190° bis 350°) und rohen Cresolen (100 proz. rohe Carbolsäure des Handels) ein dem englischen Creolin im wesentlichen identisches Präparat zu erzeugen. Das von Schenkel (Archiv Bd. 226, p. 217) mit Natronharzseife dargestellte, 50 Proz. Phenole enthaltende Sapocarbol besitzt allerdings nicht in demselben Maße, wie das englische Creolin, die Eigenschaft, mit Wasser eine Emulsion zu geben, ist aber leicht dadurch in ein auch in dieser Beziehung dem Creolin gleichendes Präparat zu verwandeln, daß man ihm etwa die gleiche Menge neutraler Teeröle zusetzt. Daß bislang durch keine Analyse die richtige Zusammensetzung des englischen Creolins ermittelt wurde, erklärt sich aus dem Wesen der angewandten Verfahren.

Auf Grund der durch die vorstehenden Angaben bekannt gewordenen Zusammensetzung wird von ärztlicher Seite der Wert des Creolins erst festgestellt werden können. Sind dann die den Wert bedingenden Bestandteile des Creolins genau bekannt, wird es Aufgabe der Chemie sein, Methoden anzugeben, welche es ermöglichen, den Gehalt an diesen wirksamen Stoffen festzustellen, und dadurch die gleichmäßige Beschaffenheit des Präparates zu kontrollieren. Nimmt man aber an, daß die desinficierende Wirkung desselben in dem Gehalt an den homologen Phenolen der Carbolsäure (Cressylsäure) zu suchen ist, und daß diese Phenole, deren Verwendbarkeit ihre schwere Löslichkeit in Wasser bislang hindernd im Wege stand, nur emulgiert zu werden brauchten, um ihre Wirksamkeit auszuüben, so dürfte dem englischen Creolin ein jedes Präparat gleichwertig sein, welches denselben Gehalt an Phenolen und

dabei die Eigenschaft besitzt, mit Wasser eine Emulsion zu geben, in welcher jene in Wasser so schwer löslichen Phenole so fein verteilt sind, daß diese Verteilung einer Lösung gleichkommt, sofern der die Emulsionsbildung bedingende Körper keine nachteiligen Wirkungen äußern kann. Ob dieses bei der Harzseife zutrifft, bedarf jedenfalls auch noch der Untersuchung.

Dass außer Harzseise und Fettseise auch andere Körper Gemische von Kohlenwasserstoffen und Phenolen in Berührung mit Wasser emulgieren können, lehrt Artmann's Creolin, welches aber seit geraumer Zeit absichtlich phenolfrei in den Handel gebracht wird. Artmann's Creolin, dessen Wirksamkeit also nicht auf dem Gehalt an Phenolen beruht, enthält nach den Untersuchungen von Otto und Beckurts weder Phenole noch Harzseise; woraus aber der die Emulsion der Kohlenwasserstoffe in Berührung mit Wasser bewirkende und vielleicht die Wirkung bedingende Körper besteht, konnte bislang nicht sicher festgestellt werden. (Pharm. Centralh. 30, p. 227.)

Indifferente Eisenoxydverbindungen. Bei weiterem Studium der sogenannten indifferenten Eisenverbindungen (Archiv Bd. 226, p. 31) hat E. Dieterich gefunden, daß Natriumcitrat und verschiedene indifferente Eisenoxydpräparate Doppelverbindungen bilden, welche gegen Reagentien widerstandsfähiger sind, als die ursprünglichen Ferriverbindungen. Als therapeutisch wertvoll dürften sich besonders folgende zwei Präparate, die durch Lösen von frisch gefälltem Eisenalbuminat und Eisenpeptonat in Natriumcitrat erhalten werden, erweisen.

1. Ferrum albuminatum cum Natrio citrico. 40 l destilliertes Wasser erhitzt man zum Kochen und läßt auf 50 ° abkühlen; 20 l davon vermischt man mit 1200 g Liquor Ferri oxychlorati, in den anderen 20 l löst man 300 g trockenes, gröblich gepulvertes Eiereiweiß, koliert, wenn nötig, und gießt letztere Lösung langsam und unter Umrühren in die Eisenlösung. Diese Mischung wird nun mit zehnfach verdünnter Natronlauge (1 Teil Liquor Natri caustici, Pharm. Germ. II, und 9 Teile Aqua) möglichst scharf neutralisiert, wozu ungefähr 300 g von der verdünnten Lauge erforderlich sind; der dadurch entstandene Niederschlag von Ferrialbuminat wird mit destilliertem Wasser, welches durch Kochen luft- und kohlensäurefrei gemacht und auf 50 ° abgekühlt ist, so lange durch Absetzenlassen ausgewaschen, bis das abgezogene Wasser keine Chlorreaktion mehr gibt, und dann auf einem dichten, genäßten Leinentuche gesammelt. Andererseits löst man 30 g Citronensäure in 120 g Wasser, neutralisiert unter Erhitzen mit so viel als nötig (60 bis 65 g) Natriumcarbonat und setzt die so erhaltene Natriumcitratlösung, nachdem sie erkaltet ist, dem abgetropften und in eine Porzellanschale gebrachten Ferrialbuminatniederschlage zu. Wenn sich alles gelöst hat, dampft man die Flüssigkeit bei einer 40 ° nicht übersteigenden Temperatur möglichst rasch zu einem dicken Syrup ein, gießt diesen in dünnen Schichten auf Glasplatten, läßt trocknen und schabt schließlich die Lamellen ab.

Das Präparat stellt glänzende, dunkelgranatrote, luftbeständige Lamellen dar und enthält 15 Proz. Eisen; es ist in der Hälfte Wasser löslich, die Lösung ist völlig neutral und hat einen schwach salzigen, kaum an Eisen erinnernden Geschmack. Weingeist und Säuren bewirken in der Lösung einen flockigen Niederschlag, Chlornatrium und Ammoniak aber bringen keine Veränderung hervor: Milch und eiweißhaltige Flüssigkeiten werden durch den Zusatz der Lösung nicht verändert. — Um aus diesem Präparat einen Liquor Ferri albuminati mit 0,42 Proz. Eisen herzustellen, würden 28 Teile Ferrum albuminatum cum Natrio citrico in 822 Teilen Wasser zu lösen und dieser Lösung 100 Teile

Spiritus und 50 Teile Cognac zuzusetzen sein.

2. Ferrum peptonatum cum Natrio citrico. 100 g trockenes und gröblich gepulvertes Eiereiweiß löst man in 5 l Wasser, fügt der Lösung 180 g Salzsäure und 5 g Pepsin hinzu und digeriert bei 40 so lange (12 Stunden), bis Salpetersäure in einer herausgenommenen Probe nur noch eine schwache Trübung hervorruft. Man läßt nun erkalten, neutralisiert mit Natronlauge, koliert und versetzt die Kolatur mit einer Mischung aus 1200 g Liquor Ferri oxychlorati und 5 l Wasser; man neutralisiert jetzt abermals ganz genau mit zehnfach verdünnter Natronlauge, wäscht den entstandenen Niederschlag sorgfältig mit Wasser aus und sammelt ihn auf einem genäßten Leinentuche. Unterdessen löst man in einer Porzellanschale 35 g Citronensäure in 120 g Wasser, neutralisiert unter Erhitzen mit Natriumcarbonat (70 bis 80 g), läßt erkalten, trägt nun den abgetropften Niederschlag ein und verfährt im übrigen, wie oben bei Ferrum albuminatum angegeben.

Das Präparat bildet chokoladebraune, glanzlose Lamellen, ist geruchlos und hat einen mild salzigen, ganz schwach eisenartigen Geschmack; es enthält 15 Proz. Eisen. Die kalt bereitete Lösung ist trübe rotbraun, wird aber beim Erhitzen vollkommen klar; sie ist neutral, Weingeist ruft einen Niederschlag in derselben hervor, nicht aber Chlornatriumlösung; sie ist ohne Veränderung mischbar mit Milch und eiweifshaltigen Flüssigkeiten. — Zur Bereitung von Liquor Ferri peptonati mit einem Gehalt von 0,42 Proz. Eisen würden 28 Teile Ferrum peptonatum cum Natrio citrico in 872 Teilen Wasser zu lösen und dieser Lösung 100 Teile Cognac zuzusetzen sein. (Helfenberger Annalen 1888 u. Pharm. Centralh. 30, p. 231.)

Die Elaïdinprobe ist nach E. Dieterich neben Feststellung der Jodzahl das beachtenswerteste Hilfsmittel zur qualitativen Prüfung des Mandelöls, des Arachisöls, besonders aber des Olivenöls, auf Verfälschungen mit fremden Ölen. Die Probe gestattet, außer der Elaïdinreaktion auch eine Farbenreaktion zu beobachten, da sich eine Menge Öle durch Salpetersäure gelb bis rot färben und hiervon nur die vorhergenannten drei Öle eine Ausnahme machen. Um gleichmäßige Ergebnisse zu erzielen, ist es jedoch erforderlich, immer in bestimmten Gewichtsoder Volumverhältnissen zu arbeiten; E. Dieterich empfiehlt, 3 ccm des zu untersuchenden Öles, 2 ccm Salpetersäure von 1,185 spez. Gewicht und 0,5 g Kupferspähne in eine Probierröhre von 2 cm Durchmesser zu bringen und nun sich selbst zu überlassen. Diese Mischung hat vor der Anwendung der rauchenden Salpetersäure den Vorzug, weil letztere eine sehr ungleichmäßige Zusammensetzung hat. (Helfenberger Annalen 1888.)

Ferrum albuminatum solubile. Zur schnellen und bequemen Bereitung von Liquor Ferri albuminati von ganz bestimmtem Gehalte empfiehlt E. Dieterich das trockene lösliche Eisenalbuminat. Dasselbe wird dargestellt, indem der beim Fällen einer Eisenoxychloridlösung mit Eiweißlösung erhaltene Niederschlag (Archiv Bd. 226, p. 645) unter hydraulischem Druck ausgepreßt und im Vakuum bei einer Höchsttemperatur von 22° rasch ausgetrocknet wird. Das trockene Eisenalbuminat stellt ein ockerfarbenes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, es reagiert weder auf blaues noch auf rotes Lackmuspapier und ist in stark verdünnter Natronlauge völlig klar löslich.

Zur Bereitung des Liquor Ferri albuminati reibt man 20 Teile Ferrum albuminatum solubile mit 500 Teilen Aqua an, setzt 8 Teile Liquor Natri caustici (1,160 spez. Gewicht) zu, schüttelt zeitweilig bis zur völligen Lösung und gibt dann noch hinzu 250 Teile Aqua Cinnamomi, 100 Teile Spiritus, 50 Teile Cognac und soviel Aqua, daß das Gesamtgewicht der Mischung 1000 Teile beträgt. Der so gewonnene Liquor ist von dunkelgranatroter

Farbe, schön klar, enthält 0,4 Proz. Eisen und entspricht vollständig im übrigen dem von der Pharmakopöe-Kommission (Archiv a. a. 0.) empfohlenen Präparate. (Helfenberger Annalen 1888 u. Pharm, Centralh, 30, p. 185.)

Oleum Jecoris Aselli. Der Wert eines zum medizinischen Gebrauche bestimmten Leberthrans wird bekanntlich in erster Linie nach seinem Gehalte an Jod und freien Fettsäuren bemessen. Zum qualitativen Nachweis des Jodes verfährt man nach H. Andres am besten in der Weise, dass man 3 g Leberthran mit 2 g trockenen kohlensauren Natrons mittels eines Glasstabes mischt und die Mischung in einem Porzellantiegel vollständig verkohlt. Man laugt die Kohle mit geringen Mengen kochenden Wassers aus, filtriert, dampft das Filtrat auf etwa 3 bis 4 g ein, versetzt mit 5 bis 6 Tropfen rauchender Salpetersäure und schüttelt nun mit Schwefelkohlenstoff; die Violettfärbung des letzteren zeigt Jod an. Die quantitative Bestimmung des in Schwefelkohlenstoff gelösten Jods geschieht mit  $^{1}/_{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung, wovon 1 ccm 0,01096 Jod entspricht. Verfasser fand in blonden Leberthranen im Mittel 0,020 Proz., in dunkleren Sorten 0,031 Proz. Jod; von ersteren nimmt man zweck-mäßig 30 bis 50 g, von letzteren 20 bis 30 g in Arbeit.

Zur Bestimmung der freien Säure löst man 2 bis 3 g des Thrans in 20 ccm Äther, mischt mit 15 ccm Alkohol und titriert nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleïnlösung mit alkoholischer 1/10-Normalkalilauge. Der Säuregrad guter Medizinal-Leberthrane ist nur ein mäßiger, Verfasser meint, dass 1 g Leberthran nicht mehr als 4 mg KOH zur Sättigung

benötigen solle. (Pharm. Zeit. f. Russl. 28, p. 145.)

Zur Prüfung des Oleum Rosae. Das Stearopten des Rosenöls ist ein Kohlenwasserstoff CnH2n, welcher durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge nicht verändert wird, während Walrat - im wesentlichen Palmitinsäurecetyläther — der Verseifung unterliegt; es ist sonach nicht schwer, einen etwaigen Zusatz von Walrat zum Rosenöl nachzuweisen. Man bestimmt zunächst die Menge des Stearoptens, indem man das Öl mit der zehnfachen Menge 75 proz. Weingeistes auf 70° bis 80° erwärmt, dann auf 0° abkühlt, wobei sich das Stearopten nahezu vollständig ausscheidet, und letzteres wiederholt in Weingeist löst, abkühlen läst u. s. w., bis das Stearopten vollständig geruchlos ist. Deutsches Rosenöl enthält  $32^{1}/_{2}$  bis 34 Proz., türkisches 12 bis 14 Proz. Stearopten. 3 bis 5 g des so gewonnenen Stearoptens werden nun mit 20 bis 25 g alkoholischer Kalilauge (5 proz.) 5 bis 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht und in der gewöhnlichen Weise weiter behandelt. Das Rosenöl-Stearopten wird bis auf einen unbedeutenden Rest als feste krystallinische Masse wiedergewonnen.

Stearopten aus deutschem Rosenöl hat einen Schmelzpunkt von 350 bis 36,5%, solches aus türkischem Öl schmilzt bei 33,5% bis 35%; ein Stearopten aus türkischem Öle, welchem 1,7 Proz. Walrat zugesetzt worden war, schmolz bei 31,5 bis 32°. Rosenöl, welches vom Stearopten möglichst befreit worden ist, ist bei 00 noch vollkommen flüssig, erstarrt jedoch in Kältemischung zu einer gelatinösen Masse. Das Stearopten selbst ist ein vollständig geruchloser und somit wertloser Körper. (Bericht von Schimmel & Co. 1889.)

Tinctura Ferri composita Athenstaedt. E. Dieterich hat dieses in neuerer Zeit viel gebrauchte Eisenpräparat einer quantitativen Analyse unterworfen und in 100 Teilen

14,800 Alkohol,

18,950 Trockenrückstand,

17,980 Rohrzucker,

0,220 Eisen,

0,370 Asche und in dieser 0,027 Na<sub>2</sub>0

gefunden. Er hält deshalb die Angabe des Fabrikanten, zur Bereitung der Tinktur werde ein nach einem besonderen Verfahren hergestellter. von Alkali freier Eisenzucker benutzt, für nicht zutreffend und gibt zur Nachbildung der Tinktur folgende Vorschrift:

16,5 Teile Spiritus,

Syrupus simplex, 24.0

Ferrum oxyd. sacch. von 10 Proz. Fe, Marke Helfenberg (oder eine entsprechende Menge von dem nach Archiv Bd. 226, p. 31, hergestellten 3 proz. Präparat. D. Ref.).

Aqua destillata.

Das Aromatisieren kann je nach Geschmack mit Tinct. Aurantii oder einer Mischung aus Tinct. Aurantii und Tinct. Cinnamomi acuti vorgenommen werden. (Helfenberger Annalen 1888.)

Die Wertbestimmung der Quecksilberchloridverbandstoffe. Beckurts unterwirft die seither zur Bestimmung des Sublimatgehaltes in den Verbandstoffen vorgeschlagenen Methoden (vergl. Archiv Bd. 226, p. 34, 127, 218, 595), worunter sich auch eine von ihm selbst angegebene befindet, einer eingehenden kritischen Besprechung und empfiehlt. gestützt auf eine große Reihe neu angestellter Versuche, nunmehr folgendes Verfahren: 20 g der in Streifen zerschnittenen Sublimatgaze oder eine gleiche Menge Sublimatwatte werden in einem 1000 ccm-Kolben mit 0,5 g Kochsalz und 250 ccm warmem Wasser unter sorgfältigem Austreiben aller Luftblasen gemischt und nach dem Erkalten mit destilliertem Wasser auf 1000 ccm aufgefüllt. Von der kräftig durchgeschüttelten Flüssigkeit werden 500 ccm 1) abfiltriert, in einer Kochflasche mit 0,2 g Ferrosulfat, darauf mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion und endlich mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Nun wird zu der durch das gebildete Kalomel trüben Mischung soviel <sup>1</sup>/<sub>100</sub>- Normaljodlösung gesetzt, bis ein kleiner Überschuß Jod vorhanden ist, welchen man nach Zusatz von Stärke sofort mit <sup>1</sup>/<sub>100</sub>- Normalnatriumthiosulfat bis zur eben stattfindenden Entfärbung zurücktitriert. Durch Multiplikation der zugefügten Kubik-centimeter <sup>1</sup>/<sub>100</sub>-Normaljodlösung weniger der verbrauchten Kubikcenti-meter <sup>1</sup>/<sub>100</sub>-Normal-Natriumthiosulfatlösung mit 0,00271 erfährt man den Gehalt an Quecksilberchlorid in 10 g des Verbandmaterials.

Es wurden bei Einhaltung dieses Verfahrens z. B. in 10 g einer 0,5 proz. Sublimatgaze 0,049593 g = 99,2 Proz., in einer 0,4 proz. Sublimatwatte 0,039837 g = 99,59 Proz. und 0,039566 g = 98,9 Proz., und in einer 0,25 proz. Sublimatwatte 0,024932 g = 99,7 Proz. des vorhandenen

Quecksilberchlorids gefunden. (Pharm. Centralh. 30, p. 179.)

Zum Nachweis der salpetrigen Säure im Trinkwasser. Fr. Musset hat beobachtet, dass bei Prüfung des Wassers auf salpetrige Säure mit Jodzinkstärkelösung und Essigsäure insofern eine Täuschung möglich ist, als auch im Wasser enthaltene Bakterien die Ursache der Blaufärbung der Probe sein können. Er empfiehlt deshalb, zur Prüfung auf salpetrige Säure mittels Jodzinkstärkelösung nur ein Destillat des betreffenden Wassers zu verwenden, wenn man nicht vorzieht, das von den schweizerischen Chemikern vorgeschlagene Diamidobenzol, dessen Empfindlichkeit der Jodzinkstärkelösung nicht nachsteht, zum Nachweis der salpetrigen Säure zu verwenden. (Pharm. Centralh. 30, p. 195.)

<sup>1)</sup> Genau 493 ccm, unter Berücksichtigung des spez. Gewichts des Verbandstoffes, wenn dieses gleich dem der Baumwolle (1,40) angenommen wird, wonach 10 g Verbandstoff 7 g Wasser verdrängen.

Aufbewahrung von Sublimatlösung. Bekanntlich kann man Sublimatlösungen im Dunkeln beliebig lange aufbewahren, ohne dass sie sich zersetzen, während sie sich im Lichte unter Abscheidung von Oxy-chloriden sehr leicht zersetzen. Dr. H. Michaelis hat zur Entscheidung der Frage, ob nur gewisse Lichtstrahlen zu dieser Zersetzung die Veranlassung geben, eine Reihe von Versuchen angestellt, indem er die Sublimatlösungen enthaltenden Flaschen unter verschieden gefärbten Cylindern längere Zeit dem Tageslichte aussetzte. Nach einer Beobachtungszeit von 57 Tagen stellte es sich heraus, daß die unter farblosen und blauen Cylindern untergebrachten Lösungen die größten, die unter grünem Cylinder stehende geringere und die mit einem gelben Cylinder bedeckte Lösung gar keine Abscheidungen zeigten; ebenfalls ohne Abscheidung verblieb eine im Dunkeln aufbewahrte Lösung. Es werden daher zur Aufbewahrung der Sublimatlösungen gelbbraune gefärbte Flaschen am geeignetsten sein. (Therap. Monatsh. 1888, 8.)

# Vom Auslande.

Weiches Opium. In neuerer Zeit wird ein Opium in Form eines weichen Extraktes in Blechbüchsen (1 kg enthaltend) in den Handel gebracht. Dasselbe besitzt den frischen angenehmen Geruch guter Opiumsorten und ist dadurch ausgezeichnet, daß es keine Fremdstoffe, wie Sand, Blattreste, Rumexsamen und dergl., enthält. Es verteilt sich sehr leicht in kaltem Wasser, ohne dabei, außer den sehr fein verteilten gelben harzigen Bestandteilen, irgend welchen Rückstand zu hinterlassen. Perrens hat das weiche Opium analysiert und für pharmaceutische Zwecke geeignet gefunden. 100 g weiches Opium lieferten nach dem Austrocknen 77 g trockenes Opium und diese 77 g trockenes Opium ergaben 45 g trockenes Extrakt und 9 g Morphin. Auf trockene Substanz berechnet beträgt demnach der Morphingehalt 11,7 Proz. Der Feuchtigkeitsgehalt beträgt 23 Proz. (Bull. de la soc. de ph. de Bord durch Journ. de Pharm. etde Chim. 1889, T. XIX, p. 21.)

Prof. Frankland empfiehlt zum Nachweis salpetriger Säure

folgende Reaktion:

Zu der auf salpetriger Säure zu prüfenden Lösung fügt man 1 Tropfen Sulfanilsäure, dann 1 Tropfen wässeriger Phenollösung und zuletzt Ammoniak. Ist salpetrige Säure vorhanden, so wird eine gelbe bis rotgelbe Farbenreaktion eintreten. Die Reaktion soll so empfindlich sein, daß sich noch 1 Teil salpetriger Säure in 40 000 000 Teilen Wasser nachweisen lässt. (Journ. Chem. Society 1888, p. 364, durch Proceedings of the Amer. Pharm. Assoc. 1888.)

Prof. Prescott berichtet in der im September 1888 zu Detroit abgehaltenen Versammlung der American Pharmaceutical Association über eine von ihm selbst im Vereine mit E. Ewell ausgeführte Arbeit bezüglich des Gehaltes der Salicylsäure an homologen Säuren. Carbolsäure enthält immer größere oder geringere Mengen höherer Phenole — Cresol, Xylenol —, welche letzteren, ebenso wie die Carbolsäure, nach dem Kolbe'schen Verfahren in die betreffenden Säuren übergeführt werden. William fand das Calciumsalz der fremden Säuren (Hydroxytoluylsäure und Hydroxyxylensäure) leichter löslich in Wasser, als das Ca-Salz der Salicylsäure. Squibb gibt an, dass die besseren Handelssorten der Salicylsäure 4 bis 5 Proz. fremder Säuren enthielten.

Prescott untersuchte die Salicylsäure nach drei Methoden:

1. acidimetrisch mit  $^{1}/_{100}$ -Normalalkali, wobei Phenolphthaleïn als Indikator diente; er stellte fest, dafs

1 g Salicylsäure (Molekulargewicht 137,67) . 726,3 ccm 1 ", Hydroxytoluylsäure (Molekulargewicht 151,64)

1 "Hydroxyxylensäure (Molekulargewicht 165,61) . 603,8

von  $\frac{1}{100}$  Normalalkali bedürfe zur Bildung neutraler, einbasischer Salze. Es geht daraus hervor, dass

> 1 g Hydroxytoluylsäure. . . 66,9 ccm und 1 "Hydroxyxylensäure....122,5 "

100 Alkali weniger braucht, als 1 g Salicylsäure.

Prescott fand ferner, dass

| 1 | g   | abs | olute | er Sa | dicylsäure  |   | 726,3 | ccm | $\frac{N}{100}$ | Alkali |
|---|-----|-----|-------|-------|---|---|-------|-----|-----------------|--------|
| 1 | 99  | mit | 5 F   | oroz. | $H{\textbf y} droxytoluyls \ddot{\textbf{a}} ure$ |   |       | 27  | 27              | 27     |
| Ţ | 29  | 22  | 10    | 27    | 27  |   | 719,6 | 22  | 27              | 27     |
| 1 | 77  | 29  | 15    | 29    | 27  | • | 716,3 | .77 | 27              | 27     |
| 1 | ,** | "   | 20    | 22    | 29  | ۰ | 712,4 | .79 | 22              | 27     |
| 1 | 99  | 29  | 25    | 22    | 27  |   | 709,5 | 33  | 27              | 27     |

zur Sättigung erforderte. Die Methode wird wie folgt ausgeführt: 1/5 g der zu untersuchenden Salicylsäure wird bei ca. 65 Proz. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gewogen, in einen  $^{1}/_{2}$ l-Kolben gegeben, einige Tropfen Phenolphthaleïnlösung zugefügt und, ohne Wasser zur Auflösung

der Salicylsäure zuzusetzen, direkt mit  $\frac{N}{100}$  Alkali titriert; ist eine Menge

von 20 bis 30 ccm der Alkalilösung zugesetzt, so wird der Kolben auf der Flamme erwärmt (vorsichtig!) und dann weiter titriert. — Beim Trocknen der Salicylsäure bei 65° C. hat man keine Verluste, wohl aber bei 70° bis 75° C. - Nach dieser Methode untersuchte Handels-Salicylsäure ergab einen Gehalt von 15 bis 20 Proz. Hydroxytoluylsäure.

2. Die zweite von Prescott geprüfte Methode beruht auf der

Überführung der Salicylsäure in Phenol durch Destillation mit Kalk.

Prescott erhielt hier wieder sehr gute Resultate.

3. Die dritte Methode, auf der verschiedenen Löslichkeit der Calciumsalze beruhend, ist nach Prescott nicht empfehlenswert für die Praxis.

Sehr wahrscheinlich beruht die verschiedene Wirkung der Salicylsäure auf einem verschieden hohen Gehalte an homologen Säuren. (Proceedings of the Amer. Pharm. Assoc., Detroit 1888.)

R. Hawkes untersuchte Bismuthsubnitrat und Bismuthsubcarbonat auf ihren Arsengehalt durch Wägung des Arsenspiegels nach der Methode von Gautier und erhielt folgende Zahlen:

#### I. Bismuthsubcarbonat:

| No.                                    | Verwendete<br>Substanz              | Gewicht<br>des Arsen-<br>spiegels                              | Arsenige<br>Säure                                  | Proz.  |
|--|-------------------------------------|--|--|--|
| 1.<br>2.<br>3.<br>4.<br>5.<br>6.<br>7. | 5 Gramm 5 " 5 " 5 " 5 " 5 " 5 " 5 " | 0,0025<br>frei<br>Spur<br>0,0001<br>0,0003<br>0,0005<br>0,0004 | 0,0033<br>0,00013<br>0,00040<br>0,00067<br>0,00053 | 0,066<br>0,0026<br>0,008<br>0,0133<br>0,0106 |

H. Bismuthsubnitrat:

| No.                                    | Verwendete<br>Substanz              | Gewicht<br>des Arsen-<br>spiegels                            | Arsenige<br>Säure                        | Proz.                                |
|--|-------------------------------------|--|--|--------------------------------------|
| 1.<br>2.<br>3.<br>4.<br>5.<br>6.<br>7. | 5 Gramm 5 " 5 " 5 " 5 " 5 " 5 " 5 " | 0,0005<br>frei<br>Spur<br>0,0002<br>0,0005<br>0,0001<br>Spur | 0,00067<br>0,00027<br>0,00067<br>0,00013 | 0,0133<br>0,0053<br>0,0133<br>0,0026 |

(Proceedings of the Amer. Pharm. Assoc., Detroit 1888.)

W. F. Swain bestimmte in mehreren Handelssorten von Gewürznelken den Gehalt an fettem und ätherischem Öle, und erhielt Resultate. welche mit den von Hesse angegebenen gut übereinstimmen:

- " gepulverten Nelken. ", 1,33 ", ", 1,50 ",

Das spez. Gewicht wurde zu 1,02, 1,012, 1,011 und 1,023 gefunden, während die Pharmakopöe der Vereinigten Staaten dasselbe zu 1,05 angibt. Bei 6 Sorten wurde der Siedepunkt zwischen 235 bis 245 °C. gefunden. (Pharm. Era durch Proceedings of the Amer. Pharm. Assoc. 1888.)

Lynch gibt für reine Milch folgende in den verschiedenen Ländern festgesetzte Zahlen:

|       | Frank-<br>reich: |              | New York:    | Jersey:      | Massa-<br>chussets: |
|-------|------------------|--------------|--------------|--------------|---------------------|
| Fett  | 2,70<br>8,80     | 2,50<br>9,00 | 3,00<br>9,00 | 3,00<br>9,00 | 3,65<br>9,35        |
| Total | 11,50            | 11,50        | 12,00        | 12,00        | 13,00               |

Während des Winters 1887/88 untersuchte Lynch verschiedene auf den Markt von Philadelphia kommende Milchsorten mit folgenden Resultaten:

|       | 1.            | 2.           | 3.           | 4.           | 5.           | 6.           | 7.            | 8.           |
|-------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|
| Fett  | 5,21<br>15,60 | 3,63<br>9,26 | 2,61<br>9,01 | 2,70<br>9,22 | 3,51<br>9,08 | 2,65<br>9,18 | 5,04<br>10,46 | 3,75<br>9,21 |
| Total | 20,81         | 12,89        | 11,62        | 11,92        | 12,59        | 11,83        | 15,50         | 12,96        |

(Amer. Journ. of Pharm. No. 1, Jan. 1889.)

Reagens Guyon zum Nachweis von Aldehyd in Branntwein. Nötig ist 1. eine Lösung von 1 Teil Fuchsin in 1000 Teilen Wasser, 2. eine Lösung von Natriumbisulfit à 30° B. 20 ccm, gemischt mit 10 ccm konzentrierter reiner Salzsäure. Mischt man 1 und 2, so resultiert eine farblose Flüssigkeit. Zur Ausführung der Prüfung auf Aldehyd werden 2 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit mit 1 ccm des Reagens gemischt; ist auch nur ½1000000 Teil Aldehyd vorhanden, so tritt eine mehr oder minder intensive purpurrote Farbenreaktion ein. Bisognerebbe macht jedoch darauf aufmerksam, daß die Reaktion z. B. bei Gegenwart von Gerbsäure nicht eintritt. (Annali di Chim. e di Farmac. No. 6, Dez. 1888.)

Schwimmer empfiehlt eine Lösung von 1 oder 2 Teilen Papayotin in 10 Teilen einer Mischung aus 2 Teilen Glycerin und 8 Teilen Wasser zur Beseitigung von Rissen in der Zunge, welche durch Applikation von Acid. chromic., Argent. nitric. und Jodoform nicht zu beseitigen waren. Vier- bis fünfmalige tägliche Anwendung der obenerwähnten Lösung hat in 24 Fällen von 25 Heilung gebracht. (Therap. Gaz. No. 1, Jan. 1889.)

William Kuder untersuchte krystallisiertes Coffeïncitrat des Handels, welches neutral und auf dem Platinblech vollständig flüchtig war. 0,5 g des Salzes gaben bei der Analyse 0,466 krystallisiertes Coffeïn; Citronensäure war nicht vorhanden. Die Untersuchung von Handelssorten granulierter brausender Coffeïnsalze ergab einen sehr verschieden hohen Coffeïngehalt (2,06, 5,2 und 1,62 Proz. krystallisiertes Coffeïn). (Amer. Journ. of Pharm. No. 1, Jan. 1889.)

England kritisiert die für Syrupus acidi hydrojodici aufgestellten Vorschriften und befürwortet schliefslich die von ihm gegebene Formel:

Kal. jodat. 123 grains Acid. tart. 112 ". Spirit. dilut. 1 fluidounce Syrup. glycos.  $\frac{1}{4}$  ". Syrup. q. s. ad 16 ".

Das Jodkalium wird in  $^{1}/_{2}$  Fluidunze Wasser, die Weinsteinsäure in  $^{1}/_{2}$  Fluidunze Spirit. dil. gelöst. Man mischt beide Lösungen, stellt sie eine halbe Stunde in Eiswasser und filtriert dann in eine Flasche, welche  $13^{3}/_{4}$  Fluidunzen Syr. simpl. und  $^{1}/_{4}$  Fluidunze Syrup. glycosi enthält. Schliefslich wird so viel Syrup. simpl. zugesetzt, daß die gange Menge 16 Fluidunzen mißt.

(Verfasser ersetzt das von der Pharmakopöe vorgeschriebene Kal. hypophosph. durch den Traubenzuckersyrup. (Amer. Journ. of Pharm.

No. 1, Jan. 1889.)

Jones hat verschiedene Frucht-Gelées des Handels untersucht, von diesen war allein das Weintrauben-Gelée echt. Als Hauptverfälschung fand Jones, daß die Gelées künstlich gefärbt waren. Jones stellte fest, daß einige aus getrockneten Früchten hergestellt waren und zur Herstellung der frischen Früchten entsprechenden Farbe gefärbt waren. Glycerin fand Jones nicht. (Americ. Journ. of Pharm. No. 1, Jan. 1889.)

Die toxischen Eigenschaften des Bismuthes fassen Dalché und

Villejean in folgendem zusammen:

1. Bismuthum subnitricum wirkt als Gift, wenn es subcutan angewendet wird. Die Giftigkeit des Bismuthes, bei einem Molekulargewichte von 210, ist analog derjenigen anderer Metalle mit

hohem Molekulargewichte.

2. Im Magen bleibt Bism, subnitr, fast völlig unabsorbiert und ist daher unwirksam. Unter die Haut gebracht, wird das Bismuthoxyd löslich, indem es mit dem Eiweiß eine Verbindung eingeht; infolge der Absorption dieser Verbindung treten danh toxische Erscheinungen auf.

3. Die Analogie des Bismuthes mit Blei und Quecksilber basiert nicht nur auf den einheitlichen chemischen Beziehungen der drei Metalle, sondern auch auf den giftigen Eigenschaften und physiologischen Effekten. Die Symptome sind bei allen dreien die gleichen, nur die Intensität ist verschieden. Die toxischen Erscheinungen von Blei, Bismuth und Quecksilber sind durchaus verschieden von den bei Antimon und Arsen beobachteten. (Therap. Gaz. No. 1, Jan. 1889.)

Indische Tinte bereitet man nach Piffard, indem man einen Überschufs von Kampfer mit konzentrierter Schwefelsäure 24 Stunden stehen läßt, dann erhitzt, wobei die anfänglich rotbraune gelatinöse Masse unter Abgabe von schwefliger Säure tief schwarz wird. Der Überschufs an Kampfer und Säure wird durch Erhitzen verjagt, wobei dann ein schwarzer, in Wasser löslicher Farbstoff zurückbleibt. Die Lösung hält sich unbegrenzte Zeit, ohne daß ein Sediment entsteht. (Chem. News durch Pharm. Journ. and Transact. No. 971, Febr. 1889.)

Glenk berichtet über Methysticin, welches er im Bodensatz der alkoholischen Tinktur aus der Wurzel von Piper Methysticum und auch nach Abdampfen der Tinktur als krystallinischen Niederschlag erhalten hat. Methysticin — 1844 von Morton entdeckt — färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure prächtig karminrot, nach 1 bis 2 Stunden braun werdend. Konzentrierte Salpetersäure löst es mit rötlich-brauner Farbe; konzentrierte Salzsäure gibt orangerote Farbenreaktion. Mit oxydierenden Agentien behandelt, wird Methysticin zersetzt unter Entwickelung eines starken heliotropenähnlichen Geruches, welcher sehr charakteristisch ist und auch in verdünnten Lösungen auftritt. (Amer. Journ. of Pharm. No. 1, Jan. 1889.)

D. P. Shuler untersuchte verschiedene Extrakte auf Kupfergehalt, indem er 3 bis 4 g im Porzellantiegel einäscherte, zur erkalteten Asche 10 bis 15 konzentrierte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fügte, dann erwärmte, bis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Dämpfe anfingen zu entweichen, nach dem Erkalten 10 ccm Wasser zusetzte und das Filtrat hiervon auf 20 ccm mit Wasser ergänzte. Nach Neutralisation mit Kalilauge und Ansäuerung mit 2 bis 3 Tropfen Schwefelsäure wurde nach der von Cresti (Gazz. chim. Ital. 1877 No. 7, p. 220) angegebenen Methode auf Kupfer geprüft, indem in die Flüssigkeit ein Platinblech und mit letzterem in Berührung ein Stückchen Zink gebracht wurde. Nach mehrstündiger Einwirkung wurde das Platinblech aus der Flüssig-keit genommen, Dämpfen von Brom und Bromwasserstoffsäure (aus konzentrierter HBr + festem KBr) ausgesetzt; wobei bei Anwesenheit von Cu eine violette bis purpurrote Farbenreaktion eintrat (entstehend durch Lösung von Kupferbromid in Bromwasserstoffsäure). Diese Reaktion tritt noch ein bei einem Gehalte von 1 Teil Cu in 100 000 Teilen Extrakt. Shuler fand von 21 untersuchten Extrakten 3 (Taraxac., Gentian., Damian.) weniger, 4 (Cannabis, dito andere Sorte, Humul. Lupul., Digital.) stärker kupferhaltig, 4 Sorten (Bellad., Strychnin, Ignatia., Taraxac.) frei von Kupfer; 1 Fluidextrakt (Berberis) enthielt Spuren; 6 Sorten gaben noch bemerkbare Cu-Reaktion. In keinem Falle aber war die Menge des vorhandenen Kupfers so beträchtlich, dass ein schädlicher Einfluss auf die Gesundheit bei Anwendung der Extrakte hätte befürchtet werden können. (Proceedings Mich. Pharm. Assoc. durch Proceedings of the Amer. Pharm. Assoc., Detroit 1888.)

Hermann Heinritz untersuchte unter Direktion von Prof. J. U. Lloyd das Sediment, welches sich regelmäßig im Fluidextrakt von Podophyllum findet. Er stellte fest, daß die Sedimente verschiedener Extrakte 1,53 bis 10 Proz. Harz enthielten, während die Extrakte, aus welchen die Ausscheidungen stattgefunden hatten, 1,9 bis 3,85 Proz. Harz

422 Coca.

in Lösung hielten; in einem Sediment wurden auch 0,75 Proz. Podophyllotoxin, 0,66 Proz. Podophyllinsäure, 0,306 Proz. Gummi, etwas Gallussäure, Eiweiß, Fett, Öl und etwas Pikropodophyllin, aber keine Gerbsäure gefunden. (Amer. Drugg. Dez. 1888 durch Proceedings of the Amer. Pharm. Assoc., 1888.)

Über Coca hat Howard im Kew "Bulletin of Miscellaneous Information" wichtige Untersuchungen veröffentlicht, welche zeigen, unter welchen Umständen man einen möglichst hohen Alkaloidgehalt erzielt und wie die Kultur und Ernte der Coca am rationellsten bethätigt werden kann. Zuerst gibt Howard die Analysen verschiedener Cocasorten:

| Ab-<br>stammung:   | zoz-<br>sierbar  | zo stallisierbar   | Total Cocain:  | Höhe:<br>Fufs  | Bemerkungen<br>über die verwandten Blätter:   |
|--|--|--|--|--|---|
| A. Ceylon  "Brit. Guiana B. Java  C. Jamaika  " St. Lucia D. Indien  " " " | 0,47<br>0,22<br>0,30<br>0,34<br>0,24<br>0,25<br>0,20<br>0,22<br>0,45<br>0,27<br>0,23<br>0,30 | 0,00<br>0,00<br>0,33<br>0,09<br>0,08<br>0,43<br>0,16<br>0,33<br>0,45<br>0,33 | 0,60<br>0,47<br>0,55<br>0,39<br>0,43<br>0,32<br>0,76<br>0,40<br>0,55<br>0,55<br>0,80<br>0,50<br>0,43<br>0,53 | 1500<br>1500<br>Seehöhe<br>820<br>3000<br>5000<br>100<br>100<br>600<br>600<br>Seehöhe<br>900 | Getrocknet in der Sonne.  im Schatten in der Sonne im Schatten.  aus Buitenzorg.  Sockaboemi. getrocknet in der Sonne. Getrocknet im Schatten  in der Sonne getrocknet im Schatten.  Darjeeling. Bogracote. Alipore; im Schatten 10 Tage getrocknet Ranchi, Chota, Nagpore.  getrocknet im Schatten, getrocknet getrocknet getrocknet und gären gelassen wie Thee. |

Die Analysen der Ceylon-Coca zeigen einen ausnahmsweise hohen Gehalt an krystallisierbarem Cocain; sie enthalten kein unkrystallisierbares Cocain und der Totalgehalt ist der höchste, mit zwei Ausnahmen, welcher überhaupt erzielt wurde. Von den zwei Sorten des botanischen Gartens zu Peradeniya ergaben die in der Sonne getrockneten Blätter nur 0,47 Proz., dagegen die im Schatten getrockneten 0,60 Proz. Ceylonblätter gaben in einer Höhe von 1500 wie 3000 Fuß gewachsen die gleichen Resultate. Der Unterschied in der Höhenlage hat also, wie es scheint, keinen Einfluß auf den Alkaloidgehalt. Die Blätter von Jamaika und St. Lucia stammen von der Varietät "novo-granatense". Bezüglich der indischen Coca ist es interessant, zu hören, daß die in der Sonne getrockneten Blätter 0,53 Proz. Cocain, davon 0,23 Proz. unkrystallisierbares, enthalten. Dieselben Blätter im Schatten, und zwar 24 Stunden lang, in gedecktem Behälter getrocknet, dann mit der Hand gerollt wie Thee, hierauf 2½ Stunden gären gelassen, schließlich über Holzkohlenfeuer getrocknet und in eine Blechbüchse eingeschlossen, gaben einen Gehalt von 0,58 Proz. Cocain, hiervon aber nur 0,17 Proz. unkrystallisierbar. (The Pharm. Journ. and Transact. No. 969, Jan. 1889.)

Über das Genus Erythroxylon berichtet Howard in Kew "Bulletin for Miscellaneous Information", Januar 1889: Die wichtigen Eigenschaften von Erythroxylon Coca haben das Augenmerk der Forscher auf die anderen Arten desselben Genus gelenkt:

Erythroxylon areolatum, auf Jamaika und in den nördlichen Teilen Südamerika's vorkommend, ist ein mildes Stimulans; die Rinde wird als tonicum, der Saft der Blätter äußerlich angewendet bei Flechten und anderen Hautkrankheiten.

Erythroxylon monogynum (Sethia indica), in Ostindien heimisch, besitzt ein aromatisches Holz, aus welchem ein kreosotähnliches Öl hergestellt worden ist. Die Blätter dieser Pflanze wurden von den Eingeborenen Indiens während der letzten Hungersnot (1885) mit anderen Speisen gemischt verzehrt. Die Blätter von

Erythroxylon montanum, laurifolium und retusum sind von Eykman untersucht worden auf ihren Alkaloidgehalt. Howard gibt eine Zusammenstellung des Alkaloidgehaltes der von ihm und Eykman untersuchten Ervthroxylonarten, wobei Erythroxylon Coca zum Vergleich an die Spitze gestellt wurde:

| Sp  | ecies   | Alkaloide<br>Proz.  | Abstammung  |  |  |  |
|---|---|---|---|--|--|--|
| Erythroxylon  , , , , , , , , , , , , , , , , , , | Coca areolatum areolatum macrophyllum ovatum montanum laurifolium . retusum monogynum . | 0,760<br>0,033<br>0,023<br>0,000<br>0,020<br>0,030<br>0,050<br>0,030<br>0,040 | Jamaika. Jamaika, getrocknet im Schatten. Jamaika, getrocknet in der Sonne. Britisch Guiana. Britisch Guiana. Java. Java. Java. Java. Indien. |  |  |  |

(The Pharm. Journ. and Transact. No. 969, Jan. 1889.)

Pasqualini gibt den Gehalt verschiedener Ölsamen des Handels an Öl wie folgt an:

 Samen von Venedig stammend:
 Raps 20,5 Proz.; Leinsamen (von Catania) 23,2 Proz.; weißer indischer Mohnsamen 30,2 Proz.; indischer Sesam 44,6 Proz.; schwarzer indischer Mohnsamen 29,1 Proz.; Sonnenblumensamen 13,3 Proz.

2. Samen von Mailand:

Erdnüsse 34,1 Proz.; weißer Mohnsamen 30,8 Proz.; Leinsamen (von Cremona) 24,3 Proz.; Raps 22,6 Proz.; Sonnenblumensamen 15,8 Proz.; Baumwollensamen 22,2 Proz.; Camelina (Leindotter) 41,5 Proz.; Camelia japonica 34,14 Proz.

3. Samen von Sampierdarena:

Erdnüsse (ungeschält) 33,6 Proz.; Erdnüsse (geschält) 45 Proz.; weißer Sesam 45,7 Proz.; Leinsamen 21 Proz.; Raps 24,6 Proz.; Mohnsamen 32,4 Proz.

4. Samen von London:

Leinsamen 23,4 Proz. (Annali di Chim. e di Farmacol. No. 6, Dez. 1888, durch Staz. agr. ital. Vol. XV.) L. R.

Chinapflanzung auf Java. Nach dem Bericht des Direktors der Chinapflanzungen van Romunde sind im 3. Quartal 1888 rund 125 000 kg Bast angesammelt. Die Ernte von 1888 betrug bis dahin rund 500 000 Pfund, wovon bis Ende September 405 303 Pfund nach Batavia abgeliefert waren. (Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chem. en Toxikol. 1889, p. 56.) C. J.

Der "Consular Report on the Agricultural Condition of Colombia" bringt interessante Mitteilungen über die Chinarindenkultur in Columbia. Hiernach ist die Chinarindenkultur in der genannten Republik mehr ein Zukunftstraum als eine wirkliche Thatsache. Der Präsident der Republik hat zwar für die Pflanzung von je 10 000 Bäumen schon 1884 einen Preis von 1000 Dollars ausgesetzt, welche bezahlt werden sollten, wenn die Bäume die erste Ernte ermöglichen. Der Präsident war durch Gesetz auch ermächtigt, 1 000 000 Bäume an Anfänger zu verteilen; aber sowohl Preise blieben aus, wie die Verteilung von Bäumen fand bisher nicht statt. Zur Zeit existieren nur drei bedeutendere Chinapflanzungen in Columbia; aus der Zusammenstellung von Analysen, welche Howard ausgeführt hat, ersehen wir, daß die Columbiarinden sehr gut konkurrieren können hinsichtlich ihres Alkaloidgehaltes mit den Rinden anderer Provenienz; wobei auch noch das Alter der Bäume in Betracht zu ziehen ist:

| Species (nach Alter der Bäume)   | Chinin-<br>sulfat | Chinin | Cincho-<br>nidin | Cincho-<br>nin | Chinidin |
|--|-------------------|--------|------------------|----------------|----------|
|  | Proz.             | Proz.  | Proz.            | Proz.          | Proz.    |
| 1 Circles I desires 9 Isharib  |                   |        | 1:               |                |          |
| 1. Cinchona Ledgeriana, 3 Jahre alt, ge-<br>wachsen in einer Höhe von 8000 Fuß | 4,33              | 3,24   | 0,66             | Spur           | 0,20     |
| 2. Cinchona succirubra, 3 Jahre alt,   | 4,00              | 0,21   | 0,00             | Spur           | 0,20     |
| Höhe 7500 Fuß  | 5,00              | 3,75   | 3,03             | 0,17           | 0,07     |
| 3. Cinchona succirubra, $3^{1}/_{2}$ Jahre alt,                                | 1                 |        |                  |                |          |
| seit 8 Monaten nachgewachsen, ohne   | 7.00              | r 0-   | 1.00             | 0.07           | 0.00     |
| Moosbedeckung, Höhe 7500 Fuß 4. Neue nicht benannte Species vom                | 7,00              | 5,25   | 1,90             | 0,67           | 0,06     |
| Äquator  | 5,70              | 4,28   | 0,43             | _              | _        |
| 5. Cinchona Thomasiana (provisorische  | .0,.0             | 1,20   | 0,10             |                |          |
| Bezeichnung), 2 Jahre alt, seit acht   | ,                 |        |                  |                |          |
| Monaten nachgewachsen, ohne Moos-  | 0.00              | 0.40   | 0.07             | 0.55           | 0.05     |
| bedeckung  | 3,30              | 2,48   | 0,07             | 0,55           | . 0,25   |
| 6. Cinchona officinalis, 3½ Jahre alt, Höhe 8000 Fuß                           | 4,66              | 3,49   | 0,21             | 0,06           | 0,05     |
| 7. Cinchona officinalis, seit 8 Monaten  |                   | 0,10   | 0,21             | . 0,00         | 0,00     |
| nachgewachsen, mit Moosbedeckung   |                   | 3,22   | 0,23             | 0,07           | 0,07     |
| 8. Jamaika - Bastard, 3½ Jahre alt,  | 0.10              |        | 1                |                |          |
| Höhe 7500 Fuß  | 3,12              | 2,34   | 2,46             | 0,62           | 0,02     |
| 9. Cinchona Ledgeriana, 22 Monate alt,<br>Höhe 7500 Fuß                        | 2,71              | 2,03   | 0,55             | 0,13           |          |
| Hone 1000 rais   | 2,11              | 2,00   | 0,00             | 0,10           |          |

Die entsprechende Höhe zur Erzielung alkaloidreicher Rinden ist in Columbia die von 6000 bis 8500 Fuß bei einer Temperatur von 25° bis 30° C. Außer der Cinchonakultur finden wir auch Kautschukbäume, sowie die verschiedensten Eucalyptusarten, welche in den letzten 20 Jahren gepflanzt wurden, besonders auf der Savanna von Bogota. Eucalyptus globulus findet sich am häufigsten, aber auch Eucalyptus eitriodora, Eucalyptus rostrata und Eucalyptus saligna. Versuche, letztgenannte Arten in sehr heißen Länderstrichen, wie Carthagena und einigen Gegenden

des Magdalenathales, zu akklimatisieren, sind bis jetzt ohne Erfolge geblieben. (The Pharm. Journ. and Transact. No. 969, Jan. 1889.)

Die Kakaokultur in Columbia. Kakao - eines der wichtigsten Produkte von Columbia - wird in der Heimat von Reich und Arm, wie bei uns der Thee und Kaffee, gebraucht. Die Bezirke von Tolima und Cauca produzieren große Mengen, woselbst die Kultur an den Hängen der Gebirge in einer Höhe von 1000 bis 3500 Fuß statt hat. Der Columbiakakao ist nahezu so wertvoll wie der Venezuelakakao, jedoch im Handel wenig bekannt, da er im Lande selbst verwendet wird. Im Süden von Tolima überfiel im Jahre 1887 die Kakaokulturen eine Krankheit, so daß eine Pflanzung von 12 000 Bäumen statt 18 000 Pfund nur 175 Pfund Kakao lieferte. Diese Bäume waren leider gerade im besten Gedeihen, 16 Jahre alt, so dass die Verluste sehr große sind. Die Art und Ursache der Krankheit sind bis jetzt noch nicht aufgeklärt. Der Kakaobaum beginnt in den heißesten Distrikten mit 31/2 Jahren zu tragen, in einer Höhe von 3500 Fuss dagegen liefert er die erste Ernte nach 5 Jahren. Die Kultur des Kakao bezahlt sich sehr gut, wenn die ersten 3 bis 5 Jahre vorüber sind. Jedoch sind die anfänglichen Kosten der Kultur und die viele Mühe, die Pflanzungen bis dahin in gutem Stande zu halten, so große, daß viele vor der Kakaokultur zurückschrecken. Die Etablierung einer Kakaoplantage kostet fast doppelt so viel wie die einer Kaffeeplantage: tragen jedoch die Kakaobäume erst einmal, so ist die Produktion der Samen und die Zubereitung derselben für den Markt mit so wenig Aufwand von Mühe und technischen Hilfsmitteln ausführbar, daß der Gewinn ein sehr bedeutender ist. (Pharm. Journ. and Transact. No. 970, Jan. 1889.)

W. T. Jones berichtet über die von ihm untersuchten Evonymin-Sorten des Handels; der Aschengehalt schwankte von 11 bis 53 Proz., die Löslichkeit in Weingeist variirte von 12 bis 73 Proz. des angewandten Evonymins; Baryumcarbonat und Aluminium fanden sich in reichlichen Mengen. Ein grünes Evonymin reduzierte Fehling'sche Lösung, löste sich nur zu 12 Proz. in Weingeist und gab 49 Proz. Asche, hiervon waren 12,5 Proz. — aus schwefelsaurem Kalium bestehend — löslich in Wasser; der in Wasser unlösliche Teil bestand aus 31,5 Proz. Aluminium und 5 Proz. Eisenoxyd. Aus den weiteren Untersuchungen geht hervor, daß dieses grüne Evonymin mit Berliner Blau gefärbt war. — Ein braunes Evonymin gab an Weingeist 22,5 Proz., an Wasser 31 Proz. ab und lieferte nur 11,7 Proz. Asche, welche viel Aluminium enthielt. Verfasser stellt in folgender Tabelle die Analysen der zwei — am meisten angewandten — Sorten wie folgt zusammen:

|       | Proz. löslich<br>in Spirit. |    | Proz. Asche | Verfälschungen  |
|-------|-----------------------------|----|-------------|---|
| Grün  | 12                          | 36 | 49,1        | Alaun, Berliner<br>Blau, Milchzucker,<br>Kaliumsulfat |
| Braun | 22,5                        | 31 | 11,7        | Alaun, Milchzucker,<br>vegetabilisches<br>Pulver.     |

(Pharm. Journ. and Transact. No. 971, Febr. 1889.)

Dymock und Hooper untersuchten das Rhizom der in Indien heimischen Podophyllum Emodi bezüglich des Harzgehaltes und fanden,

dafs dasselbe 10 Proz. amorphes Harz von blafs orangebrauner Farbe liefert, welches in Alkohol, Äther und Chloroform vollständig, in ammoniakalischem Wasser nahezu vollständig löslich ist. Podophyllum peltatum liefert nur 2 Proz. reines Harz.  $^{1}/_{2}$ g des Harzes von P. Emodi rief schon nach wenigen Stunden kathartische Wirkung hervor. Die Autoren empfehlen die Verwertung von Podophyllum Emodi resp. des aus derselben hergestellten Podophyllins wärmstens, zumal die Ausbeute an Harz eine bedeutend größere ist als bei P. peltatum. (Pharm. Journ. and Transact. No. 970, Jan. 1889.)

Über eine neue Verfälschung des Safrans berichtet M. Adrian. Die vom Verfasser untersuchte, als "garantiert reiner spanischer Safran" bezeichnete Ware zeigte ihrem Äußern nach das Aussehen eines guten echten Safrans: die Farbe war lebhaft gelb, der Geruch sehr aromatisch. Allein einige physikalische Eigenschaften ließen sofort eine Verfälschung vermuten. Der Safran war ungemein schwer, sehr hygroskopisch und ließe sich leicht zu einer Kugel zusammenballen. Schon die Bestimmung des Aschengehaltes ließe die Fälschung erkennen, er hinterließe 26,4 Proz. leicht schmelzbare, äußerst alkalische Asche. während ein authentisch echtes Muster von Safran ebenso behandelt nur 7,145 Proz. unschmelzbare alkalische Asche zurückließe. Verfasser hat nun die Asche näher untersucht und vergleichende Aschenbestimmungen mit echtem Safran ausgeführt, ferner den Stickstoffgehalt, und zwar als organischen Stickstoff und Salpetersäurestickstoff. bestimmt und dann auf Grund dieser Analysen echten Safran verfälscht und damit Kontrollversuche angestellt. Die Resultate der Analysen waren folgende:

#### Aschenbestimmung. 100 Teile Safran lieferten:

| 1                   | Echter | Verfälschter |
|---------------------|--------|--------------|
|                     |        | 1            |
| Magnesiumphosphat   | 0,8728 | 0,6076       |
| Calciumsulfat       | 0,7379 | 0.5070       |
| Calciumsilicat      | 0,3272 | 0,2400       |
| Kaliumsilicat       | 1.9441 | 1,4340       |
| Kieselsäure         | 0,1584 | · —          |
| Kaliumcarbonat      | 2,4589 | 8,6250       |
| Natriumsulfat       | ·      | 4,9657       |
| Natriumborat        |        | 7,4153       |
| Natriumchlorid      | Spuren | 0,1077       |
| Thonerde, Eisen etc | Spuren | Spuren       |
|                     | 6,4993 | 23,9023      |

#### Stickstoffbestimmung aus 100 Teilen:

|                        | Echter        | Verfälschter          |
|------------------------|---------------|-----------------------|
| Organischer Stickstoff | 1,830<br>0,30 | 1,730<br>0,65<br>0,55 |

Es wurde nun festgestellt und durch Kontrollversuche erwiesen, daß 100 Teile echten Safrans mit folgendem Gemisch beschwert werden mußten, um einen Safran zu erhalten, der die Eigenschaften des oben genannten verfälschten Safrans besaß:

 Borax
 13,990

 Natriumsulfat
 11,285

 Neutr. Kaliumtartrat
 10,096

 Chlornatrium
 0,117

 Ammoniumnitrat
 3,142

38,630 pro 100.

(Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX 1889, p. 98.)

Verfälschung von Pfeffer. Zum Nachweis von Paradieskörnern im gemahlenen Pfeffer empfiehlt Farbi folgendes Verfahren: 5 g des verdächtigen Pfeffers werden einen Tag lang mit einem Gemisch von 10 g Alkohol und 5 g Äther maceriert. Werden einer abfiltrierten Probe einige Tropfen Eisenchloridlösung zugesetzt, so wird das Gemisch, wenn der Pfeffer unverfälscht war, nicht verändert, waren aber Paradieskörner beigemischt, so entsteht eine dunkel grünbraune Färbung. Auf diese Weise kann noch die Gegenwart von 2 Proz. Paradieskörnern nachgewiesen werden; bei nicht mehr als 1 Proz. Zusatz ist die Reaktion schwach, aber immerhin wahrnehmbar. Haben Dattelkörner oder Olivensamen als Verfälschungsmittel gedient, so erhält man auf die gleiche Weise durch Eisenchlorid eine ziemlich deutliche Grünfärbung, die jedoch bei weitem nicht so dunkel ausfällt. (Rev. d. Fals. Amst. durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX 1889, p. 76.)

Verfälschung von Walrat. Walrat wird häufig mit Stearinsäure verfälscht; zur leichten Erkennnng dieser Verfälschung wird folgendes Verfahren empfohlen: In einer Porzellanschale wird eine gewisse Menge des verdächtigen Walrats geschmolzen, Ammoniak zugesetzt, einige Augenblicke umgerührt und erkalten gelassen. Die Stearinsäure wird auf diese Art in eine lösliche Ammoniakseife verwandelt. Nach dem Festwerden des Walrats wird die Ammoniakseife entfernt, durch Salzsäure zerlegt und so die Stearinsäure isoliert. Mit diesem Prüfungsverfahren kann die Anwesenheit von 1 Proz. Stearinsäure im Walrat nachgewiesen werden. (Rev. d. Fals. Amst. durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX 1889, p. 76.)

Verfälschung der Ölsäure des Handels mit Leinölsäure und Erkennung derselben von Granval und Valser. Verfasser hatten einige Ölsäuremuster zu untersuchen, die in Wollspinnereien zum Einölen der Wolle Verwendung fanden und sehr nachteilig auf die Beschaffenheit und Farbe der Wolle einwirkten. Die Wolle wurde brüchig und nahm eine gelbe Färbung an, die weder durch Waschen noch durch Bleichen beseitigt werden konnte. Die Untersuchung ergab als Ursache dieser üblen Einwirkung einen Gehalt von Leinölsäure. Letztere kommt dadurch in die Ölsäure, dass bei der Ölsäurefabrikation zuweilen die leichter schmelzbaren Fette bei mäßiger Wärme durch Pressen entsernt und zur Margarinfabrikation verwendet werden: dem Rückstand wird dann als Ersatz dieser flüssigen Fettsäuren vor der Verseifung Leinöl zugesetzt. Als Merkmale der leinölsäurehaltigen Ölsäure wurden angegeben:

1. Eine gelbbraune blassere Farbe.

2. Ein höheres spez. Gewicht (0,912 bis 0,919 bei 15° C.).

3. Wird dieselbe öfters auf 1500 C. erhitzt, so wird nach dem Erkalten die Konsistenz eine immer festere und erscheint schliefslich butterartig.

4. 50,0 der leinölsäurehaltigen Ölsäure mit 450 ccm 85 proz. Alkohol geschüttelt, geben einen schillernden Niederschlag: reine Ölsäure löst sich hierin vollständig. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Alkohol gewaschen, getrocknet und zeigt dann den Schmelz-

nunkt der Leinölsäure.

5. 48.0 der verfälschten Ölsäure mit 4.0 Poutet'schem Reagens geschüttelt, liefern nach 24 Stunden eine um so weichere Masse, ie mehr Leinölsäure zugegen ist. Reine Olsäure, ebenso behandelt, erstarrt vollständig.

6. Reine Ölsäure, auf eine gereinigte Bleiplatte gestrichen, wird nach 24 Stunden kaum verändert, leinölsäurehaltige ist nach

dieser Zeit mehr oder weniger verharzt.

7. Gleiche Teile Ölsäure und Natronlauge zeigen nach dem Schütteln eine graue, leinölsäurehaltige Ölsäure eine gelbe Farbe.

(Journ, de Pharm, et de Chim, T. XIX 1889, p. 232.)

Verfälschungen der Sennesblätter von Ch. Heisch. Als häufige Verfälschungen oder auch Verwechselungen der Sennesblätter sind die Blätter der verschiedenen Cassiavarietäten anzusehen, aber auch die Blätter von Cynanchum arguel und Coriaria myrtifolia finden sich oft beigemischt, wobei besonders letztere Beimischung infolge der Giftigkeit der Pflanze gefährlich werden kann. Als weitere Verwechselung der Sennesblätter sind auch die Bukublätter anzusehen. Bei ganzen Blättern gelingt es natürlich ohne Schwierigkeit, alle diese Beimischungen zu erkennen, bei gepulverten Blättern dürfte deren Erkennung äußerst schwierig und nur mit Hilfe des Mikroskops möglich sein.

Aufgüsse der Blätter von Coriaria myrtifolia geben mit Gelatine, Quecksilberchlorid, Brechweinstein Niederschläge und werden durch Eisensalze dunkelblau gefärbt, während Sennainfuse diese Reaktionen nicht geben. Zum Nachweis beigemengter extrahierter Sennesblätter genügt die Bestimmung des Aschen- und Extraktgehaltes. Um den Wertgehalt verschiedener Handelssorten zu bestimmen, hat Verfasser sowohl ganze als auch gepulverte Sennesblätter analysiert und die Resultate seiner Untersuchungen in folgender Tabelle zusammengestellt. Bestimmt wurde der Aschengehalt, und dann die Mengenverhältnisse der in Wasser und Salzsäure löslichen sowie der in beiden Flüssigkeiten unlöslichen Stoffe ermittelt.

| Sorte und Ursprung<br>der Senna                   | Aschen-<br>gehalt | Löslich in<br>Wasser | Löslich in<br>HCl    | Unlöslich      | Alkalien         |
|---|-------------------|----------------------|----------------------|----------------|------------------|
| 1. Tinnevelly No. 1                               | 11,48<br>11,22    | 2,4 2,31             | 8,86<br>8,77         | 0,20<br>0,10   | 1,16<br>1,14     |
| 3. Alexandr., gepulv. No. 1 4. Alexandr. v. Allen | 11,69             | 2,35                 | 7,86                 | 1,49           | 0,84             |
| und Hanbury 5. desgl., gepulv                     | 12,36<br>12,54    | 2,96<br>3,18         | $9,02 \\ 9,12$       | $0.38 \\ 0.24$ | 1,54<br>1,76     |
| 6. Pulv.: v. Allen und<br>Hanbury                 | 13,98<br>6,02     | 1,22<br>2,73         | $\frac{11,91}{3,25}$ | 0,85<br>0,07   | $^{1,69}_{1,47}$ |

(Journ, de Pharm, d'Anv., durch Journ, de Pharm, et de Chim, T. XIX 1889, p. 110.)

3- bis 5 proz. Essigsäure wird von Dr. Engelmann als Desinfektionsmittel bei gynäkologischen Operationen angewendet und empfohlen. Die Essigsäure bietet gewisse Vorteile: sie ist ebenso antiseptisch wie die Carbolsäure; sie ist nicht toxisch; sie wirkt blutstillend und dringt leichter in die Gewebe ein als die anderen Antiseptica. Sublimat ist unvorteilhafter infolge der unlöslichen Verbindungen, die er mit den Eiweißkörpern bildet.

Ferner greift eine 3 proz. Essigsäure die chirurgischen Instrumente nicht an.

5 proz. Essigsäure wird bei Blutvergiftungen angewendet. (Journ. de méd. de Paris durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX 1889, p. 65.)

Dialium nitidum G. et P. ist der Name eines zur Familie der Leguminosen gehörigen Baumes, dessen Früchte ihres Wohlgeschmackes wegen bei den Negern Westafrikas als Nahrungs- und Genufsmittel sehr beliebt sind. Ed. Heckel und F. Schlagdenhauffen haben sich mit dieser Pflanze näher befafst und durch eine Analyse der Früchte die Bestandteile derselben ermittelt. Der schlanke, sehr viele Äste treibende Baum erreicht eine Höhe von 5 bis 6 m; der Stamm wird ca. 0,5 m dick und liefert ein Holz, welches durch Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen die Einflüsse des Salzwassers ausgezeichnet ist und deshalb zur Anfertigung von Fahrzeugen Verwendung findet. Die lederartigen, blaugrünen, auf der Oberfläche glänzenden Blätter stehen abwechselnd und sind unpaarig gefiedert. Die Blüten bilden eine vielfach verästelte Rispe. Der Kelch ist fünfblätterig, die endständigen Blüten sind durch das Fehlen der Blumenkrone ausgezeichnet. Die zwei Staubfäden sind seitenständig; der Fruchtknoten ist exzentrisch, einfächerig, zweisamig; die kurze, etwas zusammengedrückte Schale ist schwarz, sammetartig und birgt ein mehlartiges, angenehm säuerlich nach Citronen schmeckendes Fruchtfleisch, in dessen Mitte sich ein einziger glänzender Samen befindet.

Eine Analyse dieses Fruchtsleisches ergab folgende Bestandteile:

|  | Proz.              | bestehend aus:                              | Proz.                             |
|--|--------------------|---|-----------------------------------|
| in Petroläther und Chloroform lös-<br>liche Bestandteile | . 0,035<br>30,8357 | Wachs und Spuren von Chlorophyll<br>Glukose | 0,035<br>27,401<br>1,125<br>2,311 |
| 3. in Wasser lösliche Bestandteile                       | 9,450              | Weinstein                                   | 6,298<br>0,860<br>2,302           |
| 4. unlöslicher Rückstand durch Differenz                 | 59,6775            |   | 59,297<br>0,380                   |

Durch einen Gärungsprozefs kann aus den Früchten ein angenehm schmeckendes berauschendes Getränk bereitet werden. (Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 11 u. 49.)

Die Samen von Soja hispida sind von R. Blondel einer eingehenden Prüfung unterzogen worden. Das Äußere der Samen ist sehr verschiedenartig, sie sind bald weiß, bald braun, gelb, grün, violett oder rot gefärbt. Am meisten findet sich die gelbe Varietät. Die elliptischen Samen sind 9 mm lang, 6 mm breit und 4 mm dick. Die braunen Samen sind etwas kleiner als die weißen. Der Nabel ist elliptisch, 3 mm lang und mit einem kreisförmigen braunen Kamm eingefaßt; im Centrum ist bei den weißen Samen eine dunkelgefärbte Linie bemerkbar, die bei den braunen Samen durch eine weißgefärbte Vertiefung ersetzt ist. Die durch das Mikroskop auf dem Querschnitt sichtbaren verschiedenen Zellschichtungen

sind in der Originalarbeit durch eine Zeichnung erläutert, worauf hiermit

aufmerksam gemacht wird.

Neben Eiweisstoffen, Fettkörpern, Zucker oder Dextrin sollen nach früheren Analysen die Samen auch Stärkemehl enthalten, was vom Verfasser in Abrede gestellt wird. Derselbe versuchte die Stärke mit Hilfe von Jod in den verschiedenen Gewebschichten der Samen nach zuweisen, aber nicht die geringsten Spuren eines mit Jod sich bläuenden Stoffes konnten darin aufgefunden werden. Mit der größten Sorgfalt wurde auch versucht, in anderen Pflanzenteilen (Stengel, Wurzel und Blätter) Stärkemehl nachzuweisen, aber es konnten nicht einmal Spuren dieses Körpers augefunden werden, (Journ. de Pharm. et de Chim., T. XVIII, 1888, p. 537.)

Bassia latifolia oder Mohwa, ein zur Familie der Sapotaceen gehöriger, im tropischen Asien und Britisch Indien sehr verbreiteter Baum, liefert durch Einschnitte einen guttaperchahaltigen Milchsaft, der nach einer Analyse von Heckel und Schlagdenhauffen folgende Zusammensetzung zeigt:

| Wasser                                  | 87,40     |
|---|-----------|
| Ameisensäure (Spuren) und Essigsäure    | 0,50      |
| In Wasser unlöslich organische Masse    | 1,666     |
| In Wasser löslicher Gerbstoff und Gummi | $0,\!172$ |
| In Alkohol lösliches Harz (a)           | 2,043     |
| In Aceton lösliches Harz $(\beta)$      | 2,824     |
| Guttapercha                             | 1,803     |
| Asche                                   | 3,592     |
| _                                       | 100,000   |

Der auf den vierten Teil seines Volumens eingedickte Milchsaft hinterläßt nach seiner Behandlung mit Alkohol und Aceton eine rötlichweiße, bei gewöhnlicher Temperatur feste Masse, die beim Malaxieren rasch erweicht und durch große Klebkraft ausgezeichnet ist. Nach der Einäscherung hinterläßt sie einen völlig weißen Rückstand, der hauptsächlich aus Calciumsulfat, Calciumphosphat und wenig Chlornatrium besteht. (Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX 1889, p. 227.) J. Sch.

### C. Bücherschau.

Helfenberger Annalen 1888. Herausgegeben von der Papier- und chemischen Fabrik Eugen Dieterich in Helfenberg bei Dresden

Berlin, Verlag von J. Springer, 1889. An Stelle des üblichen Geschäftsberichtes wurde von der Papier- und chemischen Fabrik Helfenberg im Jahre 1887 zum ersten Male eine besondere Schrift, die "Helfenberger Annalen", herausgegeben. "Diese Annalen", hiefs es im Vorworte, "sollen einen Überblick über unsere wissenschaftliche Thätigkeit im Laufe eines Jahres, ob sich dieselbe in der Analyse oder in der Fabrikation bethätige, liefern". Dass die "Annalen" inzwischen in erfolgreichster Weise und nach allen Seiten hin zur Förderung pharmaceutischer Wissenschaft beigetragen haben, ist bekannt, sie haben sich in allen Kreisen volle, rückhaltslose Anerkennung erworben.

Die Annalen 1888 haben einen besonders reichen und interessanten

Inhalt: derselbe teilt sich

a) in den Bericht über die Thätigkeit des analytischen Laboratoriums, aus welchem zu ersehen ist, daß teils zur Beaufsichtigung des Betriebes, teils im allgemein-pharmaceutischwissenschaftlichen Interesse im Laufe des Jahres 2624 quantitative und 892 qualitative Analysen der verschiedensten Stoffe ausgeführt worden sind:

b) in die Besprechung und, wo nötig, ausführliche Beschreibung der in Anwendung gezogenen Prüfungsverfahren (Extrakte, Fette

und Öle, Eisenpräparate u. s. w.); und

c) in die Mitteilung von besonders beachtenswerten Untersuchungs-

ergebnissen.

Das Material ist ein außerordentlich reiches. Im Monatsbericht dieses und des nächten Heftes des "Archivs" wird über einzelne Artikel ausführlicher berichtet werden; an dieser Stelle möge noch darauf hingewiesen sein, dass in den Annalen auch drei von dem einen der Chemiker der Fabrik, G. Barthel, konstruierte und dem Anschein nach sehr praktische Apparate abgebildet sind: ein Extraktionsapparat, eine einfache Heiz- und Gebläselampe für Benzin und ein elektrischer Gebläse-G. Hofmann. apparat.

Gaea, Natur und Leben. Centralorgan für Verbreitung naturwissenschaftlicher und geographischer Kenntnisse von Dr. H. Klein. Verlag von Ed. Heinr. Mayer. Leipzig. 25. Jahrgang.

Die vorliegenden Hefte III und IV enthalten außer Fortsetzungen aus den vorhergehenden wiederum eine Reihe höchst interessanter Originalabhandlungen und Auszüge. Im III. Hefte bespricht Dr. J. Weber auf Grund einer Studie die Beziehungen von Schlaf und Traum, über dessen Wesen es zur Zeit noch an einer sicheren Theorie fehlt. Nach Durchsicht von über 400 verteilten und beantworteten hierauf bezüglichen Fragebogen liefs sich nachstehendes Resultat feststellen: Die Frauen haben im allgemeinen einen sehr viel leichteren Schlaf und träumen mehr als die Männer. Mit zunehmendem Alter werden bei beiden die Träume seltener, der Schlaf leiser, bei leisem Schlaf leichter als bei tiefem, die Lebhaftigkeit ist bei Frauen am größten etc. Dabei finden noch eine Reihe von hierher gehörigen Fragen und Vorgängen Berücksichtigung. Weiter wird über eine Besprechung der Prof. Selling'schen Rechenmaschine in der Würzburger physikalisch-medizinischen Gesellschaft berichtet. Hieran schließen sich Erörterungen über die im Mai 1887 in der Lausitz stattgehabte Wasserkatastrophe von Dr. Birkner. In den weiteren Abhandlungen ("Auszug aus der Isis") werden die je nach Anschauung der Zeiten wechselnden Ansichten über die Ursachen der Erdbeben beleuchtet und die neueren Versuche bezüglich der Lenkbarkeit des Luftballons unter Beifügung von Abbildungen besprochen. Im Aprilheft (IV) gibt Dr. Seitz in Bahia eine ansprechende Skizze vom brasilianischen Urwald, berichtigt in derselben eine Reihe von unwahren Behauptungen hinsichtlich der den Besucher drohenden Gefahren und hebt die charakteristischen Unterscheidungsmerkmale von denen anderer Erdteile hervor. Darauf folgen Notizen über Wirkungen von Blitzschlägen auf Gesteine von Prof. Dr. A. Heim — Auszug aus den Jahrbüchern des S. A. C. - über Blitzröhren und Verglasungen, die an verschiedenen Felsengipfeln der Schweiz beobachtet wurden. Der Herausgeber gibt eine Schilderung des Feuermeteors vom 31. Dezember 1888, beruhend auf zahlreich eingegangenen Berichten von Augenzeugen. Weiter folgt

eine Abhandlung, die neuen Untersuchungen über die Verbrennung der Nahrungsmittel im Tierkörper betreffend. Nach Besprechung der von Lavoisier, Dulong, Deprez, Helmholtz und anderen Gelehrten ausgeführten Untersuchungen und der verwendeten Apparate berichtet dann Verfasser, Prof. J. Rosenthal, über seine Versuche und die erhaltenen Resultate. — Beide Hefte bieten wiederum reichen Stoff für Unterhaltung und Belehrung.

Jena. Bertram.

Von "Die natürlichen Pflanzenfamilien nebst ihren Gattungen und wichtigeren Arten" - von A. Engler und K. Prantl, Verlag von W. Engelmann, Leipzig — sind die Lieferungen 26, 27 und 28 ausgegeben. In der ersteren finden die Sparganiaceae ihren Abschlufs und es folgen die Potamogetonaceae, bearbeitet von P. Ascherson-Berlin, mit 70 Einzelbildern in 13 Figuren. Nach Erörterung der Merkmale, der Vegetationsorgane, des anatomischen Verhaltens der Blüten, der Frucht und des Samens, ihrer verwandtschaftlichen Beziehungen und geographischen Verbreitung in der bekannten Ausführlichkeit und Gründlichkeit folgt die Einteilung der Familie — I. Zostereae, II. Posidonieae, III. Potamogetoneae, IV. Cymodoceae, V. Zanichellieae -, die Beschreibung der Gattungen, Untergattungen und der denselben angehörigen wichtigeren Arten. Hieran schließen sich die Najadaceae, bearbeitet von P. Magnus-Berlin, mit 8 Einzelbildern und 1 Figur, die sich auf die einzige, so ziemlich über den ganzen Erdkreis verbreitete Gattung Najas L. beschränken, und die Aponogetonaceae — von A. Engler — mit 28 Einzelbildern in 4 Figuren, welche ebenfalls nur die eine in Asien, Afrika und Australien heimische Gattung Aponogetum Thunb. zählt. Weiter finden die Alismaceae mit 29 Einzelbildern in 4 Figuren, die Butomaceae, 5 Einzelbilder in 2 Figuren, und die Juncaginaceae, 25 Einzelbilder in 3 Figuren, ihre Besprechung. Alle drei Familien sind bearbeitet von F. Buchenau-Bremen, die letzte unter Mitwirkung von Hieronimus-Breslau. Es folgt die ausschliefslich den Tropen angehörige und nur zur Zeit in 2 Gattungen und wenigen Arten vertretene Familie der Triuridaceae, bearbeitet von A. Engler — 29 Einzelbilder in 2 Figuren —. Die Lieferung schliefst mit der Einleitung zu den Hydrocharitaceae von P. Ascherson und M. Gürke — 70 Einzelbilder in 11 Figuren —. In dem Doppelheft 27 und 28 werden zunächst die Hydrocharitaceae mit ihren Gattungen - Halophiloideae, Vallisneroideae, Talassioideae und Stratiotoideae -, Untergattungen und wichtigeren Arten charakterisiert und beschrieben. P. 145 bis 153 findet die Familie der Araceae — von A. Engler — ihre Fortsetzung; die Aroideae Zomicarpeae, Aroideae Areae und Pistoideae mit ihren zahlreichen Untergattungen, die mit Ausnahme von Arum L. ausschliefslich außereuropäisch, werden in der bisherigen Weise charakterisiert und das Verständnis durch die beigegebenen vortrefflichen Einzelbilder erleichtert. Den Abschluss dieser Abteilung bilden die Lemnaceae — von A. Engler, mit 17 Einzelbildern in 9 Figuren — mit den 2 Gattungen Lemnoideae und Wolffoideae. P. 193 bis 220 bringen die Fortsetzung und den Schluss der Orchidiaceae (von Pfitzer) mit ihren zahlreichen Gattungen. Am Schluss des Doppelhestes finden wir das Register zur 6. Abteilung des II. Teiles, p. 166 bis 168 ein desgl. zur 3. Abteilung desselben, es beginnt mit Titel und Inhalt für den II. Teil. Bertram.

Extr. Filicis Ph. G. II.

Frisch bereitet. Dr. Weppen & Lüders, Blankenburg a/Harz.

### Wo herrscht Kenchhusten?



Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert Dr. Schmidt-Achert. Apotheker

in Edenkoben.

### Einwickelpapiere,

eleg. Farben, 5 Ko. frei M 5. Fr. Reusch. Oberwesel a. Rh. Rhein- und Moselweine,

eigenes Wachstum.



### baumwollene Scheuertücher (Aufnehmer)

mit lein. Kette, 60×90 cm, gesäumt, Mk. 6,50 pr. 20 Stück.

Putztücher aus Seiden-Abfall. bestes Putzmaterial für Glas, Spiegel etc., 40×50 cm, ges., Mk. 4,20 pr. 20 Stück; andere Grössen im Verhältniss, vers. geg. Nachn.

Ed. Senft jr., Moers a. Rhein.

## Cataplasma artificiale

empf. A. & L. Volkhausen, Apoth., Elsfleth a. d. W.

1 St. 0.12 de, 100 St. 11 de, 500 St. 50 de Prob. grat. u. fr. zu Diensten. 

#### Rewährte Gypsbinden.

in Blechdosen sowie in Cartons. luftdicht verschlossen, liefert auf Bestellung umgehend

A. Moratzky.

Gypsbindenfabrik (gegr. 1873) Neubukow in Mecklenbg.

Gutachten:

26. II. 1889. Ihre Verpackung in Blechdosen verdient höchste Anerkennung, weil sehr praktisch.

Dr. med. Enderling, prakt. Arzt in Gülzow, Pommern.

16. III. 1889. Ihre Gypsbinden haben sich bis jetzt (nach fast 3 Jahren) sehr gut gehalten. F. Longard, Apothekenbesitzer in Heusweiler b. Saarbrücken.

### V erbandflanelle.

68 cm breit, pr. Meter von 65 Pfg. an.

Verbandgaze,

98/118 cm br., p.Stück (40m) v.M. 5 an.

### Cambric und Callico.

= Proben und Preisliste franko. = MICHAEL BAER, Wiesbaden.

### 

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig. (Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Soeben erschien:

### Ausführliches Lehrbuch der

## pharmaceutischen Chemie

bearbeitet von

#### Dr. Ernst Schmidt,

o. Professor der pharmaceutischen Chemie und Director des pharmaceutisch-chemischen Instituts der Universität Marburg.

Organische Chemie. Zweite vermehrte Auflage. Mit Holzstichen. gr. 8. geh. 1. Abtheilung. Preis 13 Mark.

Neue Sicherheitslampe, — Patent Langenbruch. — Die einzige Lampe, welche beim Oeffnen und Schliessen erlischt, die also nur in geschloss. Zustande angezündet werden kann. Fahrlässige od. absiehtl. Entzünd. v. Staub (Mühlen, Spinnereien etc.) u. Gasen (Bergwerke, Brennereien, Drogengeschäfte, Apotheken etc.) daher völlig ausgeschlossen. Alles Nähere durch die Fabrikanten Düren, Rheinl.

# Prof. Sommerbrodt's Kreosotcapseln

Engros.

gegen Lungentuberkulose empfohlen,

Export.

sowie

Capsulae gelatinosae elasticae et durae

und

Perles gelatineuses

empfiehlt

Berliner Capsules-Fabrik,

Berlin C., Spandauerstr. 76.

Älteste deutsche Capsules-Fabrik, gegründet 1835.

Ausstellungen 1888: Melbourne — Barcelona — Brüssel

Kreosot aus Buchenholzteer Ph. G. II. Guajakol, absolut rein, spez. Gewicht 1,117 bei 15° Cels.

> Marke: Hartmann & Hauers.



Marke: Hartmann & Hauers.

Zu beziehen durch die Medizinal-Drogisten Deutschlands.

Botanisier -Büchsen, -Mappen, -Stöcke, -Spaten, Lupen, Phanzenpressen

jeder Art, Gitterpressen M 3, zum Umhg. M4,50. Ill. Preisverzeichnis fr.

Friedr. Ganzenmüller in Nürnberg.

### Aufbewahrungs-Gefässe

für steuerfreien Branntwein

aus Kupfer- und Weissblech in allen Sorten empfiehlt billigst

Kupfer- u. Eisenwaarenfabrik F. Conzelmann, Nürnberg. 1889. Mai.<sup>2</sup>

## ARCHIV DER PHARMACIE.

### Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XVI. Jahrgang, Bd. 227, Hft. 10. (3. Reihe, Bd. 27, Hft. 10.)

#### Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin. Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

## Inhalt: A. Originalmitteilungen.

Seite

| Theod. Salzer, Prüfung von fetter         | n Ölen vermittelst Phenol                      | 433   |
|---|--|-------|
| Rullmann, Über Wasseruntersuch            | ungen  | 449   |
| Ludwig Reuter, Weitere Beiträge           | zur Kenntnis der Senegawurzel                  | 452   |
| Dr. E. Pfeiffer, Steinholz                |  |       |
| - Districtly Doubleton                    |  | 100   |
|   |  |       |
| B. Monat                                  | tsbericht.                                     |       |
|   |  |       |
| Seite                                     |  | Seite |
| O. Loew, Uber die Bildung von             | Prof. E. Salkowski, Über die                   |       |
| Zuckerarten aus Formaldehyd 460           | Bildung von flüchtigen Fett-                   |       |
| A. Alessi, Vorlesungsversuche 460         | säuren bei der ammoniakali-                    |       |
| C. Hell, Fichtelit 461                    | schen Harngärung                               | 467   |
| C. Hell u. C. Hägele, Kohlen-             | A. Kossel, Über das Theophyl-                  |       |
| wasserstoff d. Formel $C_{60}H_{122}$ 461 | lin, einen neuen Bestandteil                   |       |
| L. Claisen und O. Manasse,                |  | 467   |
|   |  | 701   |
| Über Nitrosokampfer und                   | Dr. Adolf Baginsky, Zur                        |       |
| Kampferchinon                             | Biologie der normalen Milch-                   | 100   |
| R. Reifs, Seminose                        | kotbakterien                                   | 468   |
| Eugen Bamberger, Über                     | C. Taeret, Ergosterin, ein                     |       |
| den Fichtelit 462                         | neuer Bestandteil des Mutter-                  |       |
| C. Liebermann, Hygrin 462                 |  | 468   |
| H. Biltz und V. Meyer, Über               | von Arnaud, Uber das kry-                      |       |
| die Dampfdichtebestimmung                 | stallisierte wirksame Prinzip                  |       |
| einiger Elemente 462                      | der Samen von Strophantus                      |       |
| K. Garzarolli, Beiträge zur               | glaber, Gabon                                  | 469   |
| Kenntnis des Strychnins 463               | Dr. F. J. Mays, Die Anwen-                     |       |
|   | dung von Thein in Form von                     |       |
| Sigm. Stransky, Zahlenrela-               | subcutanen Injektionen                         | 470   |
| tionen der Atomgewichte 463               | M. Thiel, Ein neues Band-                      | 1,0   |
| H.Zd.Skraup, H.Schnider-                  |  | 170   |
| schitz u. J. Würstl, Zur                  | wurmmittel "Moussena" de Forcrand und Villard, | 110   |
| Konstitution d. Chinaalkaloide 464        |  |       |
|   | Zusammensetzung d. Hydrate                     |       |
| Dr. Ladisl. von Udránszky,                | des Schwefelwasserstoffs und                   | 170   |
| Uber Furfurolreaktionen 464               | des Chlormethyls                               | 410   |

| Steel St | Seite   |  | Seite                                  |
|--|---|--|--|
| Léo Vignon, Über Oxydation des Zinns   | 470<br>471<br>471<br>472<br>472<br>472<br>473 | W. A. Shenstone und J. T. Cundall, Zur Demonstration der volumetr. Beziehungen zwischen Ozon und gewöhnlichem Sauerstoff | 474<br>475<br>475<br>476<br>476<br>477 |
|  |   | neng, Über Homoptero-<br>carpin und Pterocarpin<br>M. Lamal, Morphin   |  |
| C. B.  | üche  | rschau:  |  |
| 9  | Seite   |  | Seite                                  |
| 7 . 4 - 1 . 64 6   |   | Talamakaniaka Mhan dia Mana  |  |

|                                   | De |
|-----------------------------------|----|
| Zeitschrift für wissenschaftliche |    |
| Mikroskopie und für mikro-        |    |
| skopische Technik. Heraus-        |    |
| gegeben v. Dr. W. J. Behrens      | +  |

## Anzeigen.

## von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

## Fabrik und Lager

sämtlicher Gefäße n. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

### Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäße.

Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

## ARCHIV DER PHARMACIE.

27. Band, 10. Heft.

### A. Originalmitteilungen.

### Prüfung von fetten Ölen vermittelst Phenol.

Von Theod. Salzer in Worms.

Diese Arbeit wurde zunächst veranlaßt durch den Wunsch, ein einfaches, zur Aufnahme in die Pharmakopöe geeignetes Verfahren zu finden, um eine etwaige Verfälschung des Mandelöls mit Paraffinöl nachzuweisen. Wenn auch eine derartige Verfälschung bis jetzt nicht beobachtet worden sein sollte, so ist doch zu berücksichtigen, daß erst in neuester Zeit vollkommen geruch- und geschmacklose Paraffinöle billig dargestellt werden; in nicht allzuferner Zeit dürfte selbst die Verfälschung der feineren Speiseöle mit Paraffinöl Gewinn bringen, und dann wird dies um so häufiger geschehen, je umständlicher das Nachweiseverfahren ist. Daß die Prüfung der Speiseöle auf Paraffinöl dann ungleich wichtiger wird, wie die Prüfung auf andere geringere fette Öle, liegt auf der Hand.

Die bis jetzt zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Prüfungsweisen (Verseifung, Behandlung der Seife mit Benzin oder Lösung der abgeschiedenen Fettsäuren in Weingeist) bieten dem erfahrenen Arbeiter keine Schwierigkeit, aber sie sind doch schon so umständlich, daß meinem Vorschlage der Vorzug eingeräumt werden wird.

Es ist in pharmaceutischen Kreisen bekannt, daß die offizinelle flüßige Carbolsäure (dargestellt aus zehn Gewichtsteilen Phenol und einem Gewichtsteil Wasser) sich nur dann mit gleichem Raumteil Olivenöl oder Mandelöl mischen läßt, wenn sie die von der Pharmakopöe vorgeschriebene Stärke wenigstens annähernd erreicht. Nachdem mir ein Vorversuch gezeigt, daß Paraffinöl in flüssiger Carbolsäure nur sehr wenig löslich ist, drängte sich die Frage auf, ob eine Mischung von Öl und Säure auch dann klar ist, wenn das Öl gewisse Mengen von Paraffinöl enthält? Wie zu erwarten, ist dies nicht der Fall (siehe

vorläufige Mitteilung hierüber Pharmaceutische Zeitung No. 96 und Nr. 97 von 1888); ich habe deshalb die Löslichkeit von verschiedenen fetten Ölen in verflüssigtem Phenol verschiedener Stärke zu bestimmen gesucht und möchte mir hierdurch auch die Bestimmung der Löslichkeit von festen Fetten und von ätherischen Ölen in jenem Reagens für einige Zeit vorbehalten.

Die fetten Öle lösen geringe Mengen von Carbolsäure nur dann klar auf, wenn diese nur wenige Prozent Wasser enthält; umgekehrt löst das mit Wasser verflüssigte Phenol um so mehr Öl auf, um so geringer dessen Wassergehalt und je höher die Versuchstemperatur ist.

Man bedarf also zunächst einer Säure von ziemlich genau bestimmter Stärke; man muß von dem sogenannten absoluten Phenol ausgehen, welches nicht unter 40°C. schmilzt, in der 15 fachen Menge Wasser von 15°C. klar löslich ist und von welchem 100 Gewichtsteile mit 35 bis 36 Teilen Wasser eine klare Flüssigkeit geben (vergl. meine bez. Mitteilungen in Pharmac. Zeitung von 1886 und diesem Archiv Bd. 224, p. 584); bei der Verflüssigung des Phenols muß jedes Erwärmen in offener Schale vermieden werden, weil sonst verhältnismäßig mehr Wasser als Phenol verdunsten würde.

Auf einfache Weise erhält man vergleichbare Ergebnisse nur dadurch, daß man ein bestimmtes Phenol, etwa im Verhältnis 100:7, mit Wasser verflüssigt und diese Säure dann je nach Bedarf weiter verdünnt; von einer quantitativen Bestimmung des Phenolgehalts der von mir verwendeten Säuren mittels Brom glaubte ich Abstand nehmen zu können, um so mehr, als jede Ölprüfung nur in der Weise ausgeführt werden kann, daß man vorher die Lösungsfähigkeit der angewendeten Säure für anerkannt reines Öl bestimmt.

In Betreff der Löslichkeitsbestimmung sei folgendes bemerkt: Meine Versuche wurden bei Temperaturen von 150 bis 180 C. ausgeführt; 10 ccm Säure wurden in einen Mischcylinder gebracht, dessen Teilung 1/5 ccm abzulesen gestattet, das Öl in kleinen Mengen (gegen Ende des Versuchs nur 2 bis 3 Tropfen) zugegeben, und jedesmal gut umgeschüttelt, bis die meist entstehende Trübung nicht wieder verschwindet.

Das zur Prüfung bestimmte Öl muß vollkommen klar sein, so daß die Teilung auf dem Mischcylinder gleich scharf sichtbar ist, ob man sie durch die Flüssigkeit hindurch oder durch das Glas allein betrachtet; eine bei höheren Wärmegraden verschwundene Trübung kommt bei der Abkühlung wieder zum Vorschein; es kommt aber zuweilen auch

vor, daß die Mischung bei einigem Stehen sich deshalb klärt, weil sie sich in zwei klare Schichten geteilt hat (was besonders bei Lampenlicht leicht übersehen wird); in diesem Falle wird die Mischung durch Umschütteln wieder trübe.

Im allgemeinen wird die Grenze der Löslichkeit durch wenige Tropfen überschüssig zugefügtes Öl sehr deutlich angezeigt, nur bei wenigen Ölen, wie beim Baumwollsamenöl, bildet sich an jener Grenze eine fast durchsichtige Gallerte, welche die scharfe Bestimmung erschwert. Wenn ich in nachfolgendem die Löslichkeit der fetten Öle in flüssiger Carbolsäure durch Kurven anschaulich zu machen versuche, in ähnlicher Weise, wie man dies für die Löslichkeit von anderen Stoffen in Wasser u. s. w. gethan hat, so können diese Kurven aus mehrfach angegebenen Gründen nicht den gleichen Grad von Genauigkeit beanspruchen; ich glaube, daß sie trotzdem im Stande sind, ihren praktischen Zweck zu erfüllen. Auf der Abscissenaxe ist der Prozentgehalt der Säure angegeben, auf der Ordinatenaxe dagegen die Anzahl Kubikcentimeter Öl, welche in 10 ccm Säure von der betreffenden Stärke löslich ist.

Zu verflüssigtem Phenol von mehr als 91 Proz. Gehalt scheinen sich die meisten fetten Öle gleichartig zu verhalten: eine Säure von 93 Proz. löst fast ihr doppeltes Volumen Olivenöl, Rüböl, Leinöl auf; bei der Säure von 91 Proz. treten bereits einige Unterschiede hervor, insofern als solche Säure etwas mehr als ihr gleiches Volumen der meisten Öle zu lösen vermag, mit Ausnahme von Rüböl und Senföl, also voraussichtlich von Cruciferenölen überhaupt. Eine Säure von 87 Proz. löst ein wenig mehr als 1/4 ihres Volumens Olivenöl und Mandelöl auf, nur 1/20 Volumen Rüböl, dagegen fast 2/3 Volumen Leinöl, Mohnöl, Dampfthran.

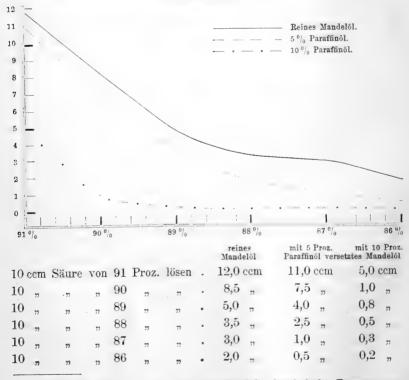
Diese Verschiedenheiten sind ja an sich schon ziemlich bedeutend, aber doch nicht in dem Grade, daß sie für die Prüfung von Ölgemischen allein entscheidend sein könnten; allerdings wird das Verfahren durch mancherlei Abänderung, z. B. durch Anwendung größerer Säuremengen, noch weiter verschärft werden können, aber das hat doch erst dann Zweck, wenn, um einen Fall herauszugreifen, nachgewiesen ist, daß unzweifelhaft echte Olivenöle verschiedener Jahrgänge die gleichen Löslichkeitsverhältnisse zeigen, wenn dies auch mehr als wahrscheinlich ist.

Bei der Prüfung des Olivenöles auf Gehalt an Cruciferenölen leistet das Verfahren jedoch schon heute wesentliche Dienste; ich habe

hierbei nicht das gewöhnliche Rüböl des Handels im Auge, welches sich durch seinen Geschmack und beim Kochen mit weingeistiger Silberlösung durch verursachte Schwärzung leicht erkennen läßt, sondern ein Rüböl, wie ich es aus sogenanntem Sommerraps selbst durch kalte Pressung gewonnen habe; solches Öl hat keinen ausgesprochenen Geschmack, läßt Silberlösung ganz unverändert, indem es anscheinend schwefelfrei ist, zeigt aber die gleiche Schwerlöslichkeit in Carbolsäure wie das Handelsöl.

Zur Prüfung auf Beimischung von Paraffinöl sind Säuren von 87 bis 89 Proz. meistens die geeignetsten.

### Mandelöl und seine Mischungen mit 5 und 10 Proz. Paraffinöl.¹

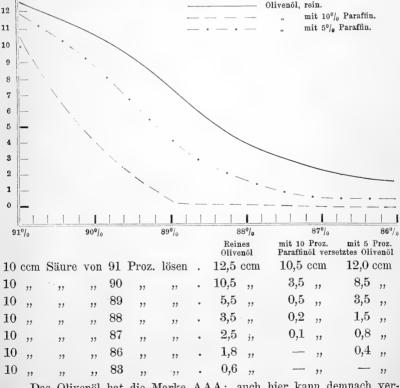


<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Das Mandelöl ist aus bitteren Mandeln durch kalte Pressung gewonnen; das Paraffinöl hatte ein spez. Gewicht von 0,88; für leichtes Paraffinöl müssen die Kurven entsprechend in die Höhe gerückt werden.

Es müßte also verlangt werden, daß 10 ccm flüssige Carbolsäure von 87 Proz. (100:15) mindestens 2 ccm Mandelöl klar auflösen; ausserdem dürfte aber auch das Mandelöl in den schwächeren Säuren von 88—83 Proz. Phenolgehalt nicht wesentlich leichter löslich sein, als hier angegeben ist; anderenfalls wäre aus den ganz ähnlichen, später bei Olivenöl angeführten Gründen auf eine Beimischung von Arachidöl, Sesamöl oder dergleichen zu schließen. Vorsechlag: 10 ccm verflüssigtes Phenol von 87 Prozent löse nicht weniger als 2,5 ccm und nicht mehr als 3,5 ccm Mandelöl klar und ohne Schichtenbildung auf.

#### 2. Olivenöl und seine Mischungen mit Paraffinöl.

13

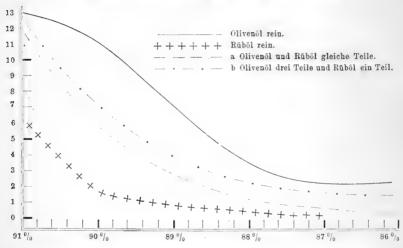


Das Olivenöl hat die Marke AAA; auch hier kann demnach verlangt werden, daß 10 ccm verflüssigten Phenols von 87 Proz. mindestens 2 ccm Olivenöl klar lösen (selbst wenn dieselben auf einmal zugefügt

werden). Durch eine Reihe von sorgfältig ausgeführten Versuchen ist es ganz gut möglich, selbst 2 Proz. Paraffinöl in Olivenöl nachzuweisen; eine solche geringfügige Verfälschung kann aber für die Praxis wohl außer Betracht bleiben.

Eine Mischung gleicher Raumteile Olivenöl und flüssigen Phenols von 91 Proz. wird bei 0°C. nicht fest.

#### 3. Olivenöl und Rüböl und ihre Mischungen.



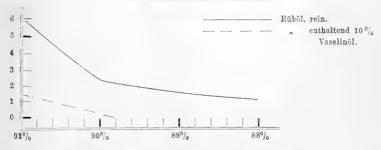
10 ccm Säure von 87 Proz. lösen 2,1 ccm einer Mischung von 1 Teil Rüböl und 9 Teilen Olivenöl; 2,3 ccm derselben Mischung trüben die Flüssigkeit schon so deutlich, daß man über die Unreinheit des Olivenöls nicht in Zweifel sein kann.

Wo es sich, wie hier, um verhältnismäßig kleine Unterschiede handelt, dürfen nur Meßscylinder verwendet werden, welche höchstens 15 ccm fassen, weil sonst der freie Raum über der Flüssigkeit allzu groß ist und zu viel Flüssigkeit an den Geßüßswänden hängen bleibt; man muß dann bis zur Ablesung eine bestimmte Zeit verstreichen lassen.

Zu diesen Versuchen wurde ein gereinigtes Rüböl des Handels benutzt; das oben erwähnte, selbst und kalt gepresste Öl erwies sich noch schwieriger löslich: nur 5 ccm in 10 ccm Säure von 91 Proz.; ich habe die Kurve für dieses Öl wie für das mit 10 proz. Rüböl versetzte Olivenöl nicht eingezeichnet, weil bei dem benutzten kleinen Maßstab die Kurven zu nahe zusammengedrängt würden. Noch sei bemerkt, daß diese Ölgemische mit den stärkeren Säuren Gallerte geben, welche die Bestimmung der Grenze der Löslichkeit etwas erschweren; die Trübung tritt dann erst nach einigem Stehen hervor. Aus dem Vorhergehenden ergibt sich also, daß ein Olivenöl keine bemerkenswerten Mengen von Paraffinöl oder Rüböl (Cruciferenöl?) enthalten wird, wenn 2,5 ccm desselben mit 10 ccm Carbolsäure von 87 Proz. eine klar bleibende Mischung geben.

Über die Prüfung des Olivenöls auf andere Öle siehe weiter unten.

#### 4. Rüböl und Vaselinöl.



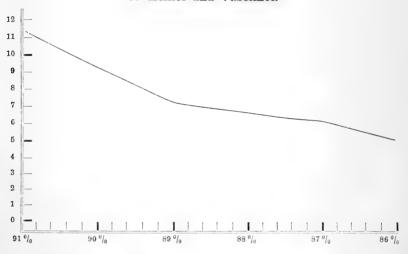
10 ccm Säure von 91 Proz. lösen 6,0 ccm Rüböl, rein.

Da das schwere Paraffinöl zur Verfälschung des Rüböls nicht wohl benutzt wird, habe ich leichtes Vaselinöl zugemischt. Hier ist zum Nachweise der Verfälschung eine Säure von 91 Proz. am besten geeignet; es steht dies scheinbar im Widerspruch mit den bei Mischungen von Olivenöl mit Paraffinöl geschilderten Verhältnissen, erklärt sich aber durch die Thatsache, daß das Paraffinöl in reiner Carbolsäure viel schwieriger löslich ist als in Mischungen von Säure und fettem Öle.

Aus ganz ähnlicher Ursache erhält man beim Verseifen von Paraffin enthaltenden fetten Ölen klare Laugen; das Paraffinöl ist nicht in der Ätzlauge, aber in der Seifenlauge löslich.

Prüfungsvorschlag: Zu 10 ccm verflüssigten Phenols von 91 Proz. soll man bis zu 4 ccm Rüböl hinzufügen können, ohne dafs eine dauernde Trübung oder Schichtenbildung zu beobachten ist.

#### 5. Leinöl und Vaselinöl.



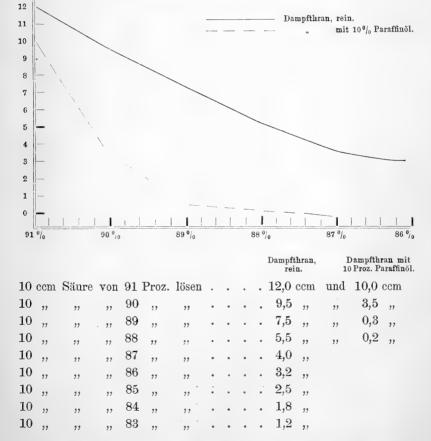
10 ccm Säure von 91 Proz. lösen 11.5 ccm Leinöl

Das Leinöl ist in einer Säure von 87 Proz. noch so reichlich löslich, dafs aus unter No. 4 angegebenen Gründen mit solcher Säure

eine Beimengung von 10 Proz. Vaselinöl nicht nachweisbar ist; leicht gelingt dies mit einer Säure von 83 Proz., indem diese durch wenige Tropfen solchen Öles dauernd getrübt wird.

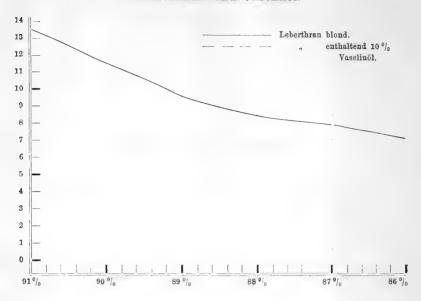
Die Vorschrift zur Prüfung des Leinöls auf Vaselinöl wäre somit dahin festzustellen, daß 10 ccm verflüssigten Phenols von 83 Proz. bis zu 3 ccm des Leinöls klar aufnehmen müssen.

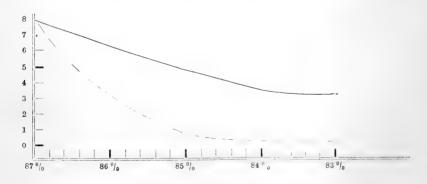
### 6. Dampfthran und Paraffinöl.



Für den Nachweis von Paraffinöl in Dampfthran gelten somit ähnliche Regeln wie für jenen in Olivenöl.

#### 7. Leberthran und Vaselinöl.





|    |     |       |      |    |       |       |   |   |   | Th   | ran |     |                         |
|----|-----|-------|------|----|-------|-------|---|---|---|------|-----|-----|-------------------------|
| 10 | ccm | Säure | von  | 91 | Proz. | lösen |   |   |   | 13,5 | ccm |     |                         |
| 10 | 22  | 27    | 22 . | 90 | 27    | ?7    |   |   | ٠ | 11,7 | "   |     |                         |
| 10 | 22  | 77    | 22   | 89 | 77    | 77    |   |   |   | 10,0 | 77  | **  | 12 14 01                |
| 10 | 77  | 27    | 22   | 88 | 22    | 22    |   | ٠ | ٠ | 8,8  | 77  | 1   | hran mit 10 % Vaselinöl |
| 10 | 77  | 27    | 22   | 87 | 22    | 22    |   |   |   | 8,0  | 27  | und | 8,0 ccm                 |
| 10 | 27  | 77    | 99   | 86 | 77    | 77    | • |   | ٠ | 6,7  | :7  | 77  | 3,0 "                   |

|    |     |       |     |    |       |       |  | Thran   | Т   | hran mit<br>Vaselir |    |
|----|-----|-------|-----|----|-------|-------|--|---------|-----|---------------------|----|
| 10 | cem | Säure | von | 85 | Proz. | lösen |  | 5,5 ccm | und | 0,8 cc              | em |
| 10 | 77  | 77    | 22  | 84 | 22    | 22    |  | 4,5 "   | 27  | 0,5                 | "  |
| 10 | 19  | **    | **  | 83 | **    | ••    |  | 3.5     |     | 0.2 .               |    |

Während im Dampfthran 10 Proz. Paraffinöl durch eine Säure von 87 Proz. leicht nachweisbar sind, gelingt dies bei 10 Proz. (leichtem) Vaselinöl in Leberthran nicht; man muß hierzu eine schwächere Säure verwenden; es rührt dies einesteils von der wesentlich verschiedenen Löslichkeit der beiden untersuchten Thransorten her, anderenteils von der schwierigeren Nachweisbarkeit des leichteren Öles überhaupt. Bis auf weiteres wird man also nur verlangen können, daß 10 ccm flüssige Carbolsäure von 83,3 Proz. (100:20) mindestens 1 ccm Thran klar lösen.

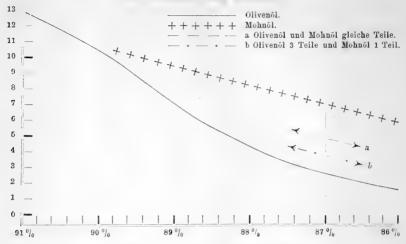
Die verschiedene Löslichkeit verschiedener Thransorten ist voraussichtlich eine Folge des verschiedenen Gehalts an freien Fettsäuren; wenn also die Pharmakopöe einen fast säurefreien Thran verlangt, so würde die Forderung dahin zu erweitern sein, daß flüssige Carbolsäure von 83,3 Proz. (100:20) nicht mehr als 2 ccm Thran auflösen dürfen.

#### 8. Mohnöl.

| 1 | 0. | $\operatorname{ccm}$ | Säure | von  | 91 | Proz. | lösen | 13,0 | $\overline{ccm}$ | Mohnö | 51                     |
|---|----|----------------------|-------|------|----|-------|-------|------|------------------|-------|------------------------|
| 1 | 0  | 77                   | 27    | 27   | 90 | 27 .  | 77    | 10,5 | 22               | 22    |                        |
| 1 | 0  | 77                   | 27    | 77 . | 89 | 77    | 77    | 8,5  | 27               | 77    |                        |
| 1 | 0  | 22                   | 27    | 77   | 88 | 77    | 22    | 7,5  | 22               | 77    |                        |
| 1 | 0  | 17                   | 77    | 27   | 87 | "     | 77    | 6,8  | 22               | 77    |                        |
| 1 | 0  | 22                   | 77    | 77   | 86 | 77    | 27    | 6,0  | 77               | "     |                        |
| 1 | 0  | 77                   | 77    | 77   | 85 | 77    | 77    | 5,0  | "                | 27    |                        |
| 1 | 0  | 22                   | 77    | 77   | 84 | 77    | 22    | 4,2  | 77               | 77    |                        |
| 1 | 0  | 27                   | 77    | 22   | 83 | 77    | 22    | 3,5  | 27               | 22    | und 0,3 ccm Mohnöl mit |
|   |    |                      |       |      |    |       |       |      |                  |       | 10 Proz. Paraffinöl.   |

Die Säure 100: 20 ist jedenfalls zur Prüfung des Mohnöls am besten geeignet; in betreff der Prüfung des Mohnöls auf mögliche Verfälschung mit Paraffinöl wäre also zu verlangen, daß 10 ccm verflüssigtes Phenol von 83,3 Proz. mindestens 2 ccm Mohnöl klar und ohne Schichtenbildung auflösen.





10 ccm Säure von 87 Proz. lösen 2,5 ccm Olivenöl rein.

10 , , , 87 , , 3,4 , Mischung b von 1 Teil Mohnöl und 3 Teilen Olivenöl.

10 " " " 87 " " 4,8 " Mischung a von gleichen Teilen Olivenöl und Mohnöl.

10 " " " 87 " " 6,8 " Mohnöl.

Ich betrachte es nicht als meine Aufgabe, hier genau anzugeben, in welcher Weise auch alle übrigen fetten Öle auf etwaige Beimischung von Paraffinöl zu prüfen sind; die angeführten Beispiele dürften zu diesem Zwecke genügen. Nachdem ich jedoch die Prüfung des Olivenöls auf Rüböl und Mohnöl mittels Carbolsäure vorgeschlagen habe, muß ich auch das Verhalten einiger anderer als Ersatzmittel mehr oder weniger häufig gebrauchten Öle gegenüber jenem Reagens erwähnen.

### 10. Olivenöl und einige andere Öle.

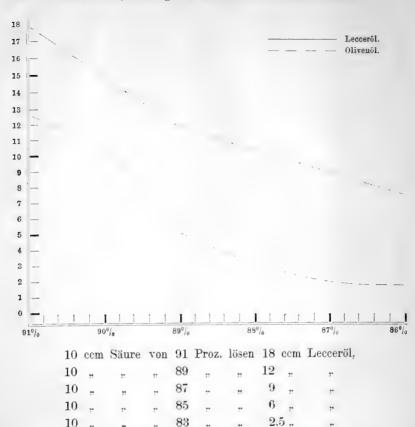
Ich gebe bei diesen Ölen keine Löslichkeitslinien, weil ich sie nicht durch eigene Pressung habe gewinnen können, sondern beschränke mich auf folgende Löslichkeitsangaben:

10 ccm Säure von 91 Proz. lösen 11,5 ccm Arachidöl, 10 " " " 87 " " 4,8 " "

```
10 ccm Säure von 83 Proz. lösen
                                   0.8 ccm Arachidöl.
10
                                           Baumwollsamenöl,
                   91
                                  10,5
10
                   87
                                   5,5
10
                                   1,0
                   83
10
                   91
                                  10,0
                                           Sesamöl,
10
                   87
                                   3,8
10
                                   0,8
                   83
```

Wie hieraus ersichtlich, würde eine erhebliche Verfälschung von Olivenöl mit diesen Ölen die Löslichkeit in Carbolsäure von 87 Proz. in bemerkbarer Weise erhöhen. Da der Nachweis von Sesamöl und Baumwollsamenöl mittels Salpetersäure und mittels salpetersauren Silbers geführt werden kann, habe ich nur zwei Versuche mit Mischungen von Olivenöl und Arachidöl gemacht:

Soweit also keine besseren Prüfungsweisen des Olivenöls auf fremde Beimischungen bekannt sind und so lange kein genügend begründeter Widerspruch erfolgt, wäre die Forderung aufzustellen, dass 10 ccm flüssige Carbolsäure von 87 Proz. Phenolgehalt (100 Phenol zu 15 Wasser) nicht weniger als 2 ccm, aber auch nicht mehr als 3 ccm Olivenöl klar zu lösen imstande sind. Forderung bezieht sich jedoch nur auf feines säurefreies Olivenöl, denn sie schliefst die geringwertigen, wenn auch unverfälschten, Olivenöle aus. In ähnlicher Weise, wie das kaltgeprefste Rüböl sich weniger löslich erwies, als das Handelsöl und der Dampfthran im Vergleich zum gewöhnlichen Leberthran, nur in noch höherem Grade, unterscheidet sich das feine Olivenöl von den geringeren Sorten, welche die Gärung durchgemacht haben. Zum leichteren Vergleich gebe ich schliefslich die Lösungslinie für ein grünes älteres Lecceröl, für dessen Reinheit ich aber natürlich nicht einstehen kann, wenn es auch die für gemeines Olivenöl vorgeschriebenen Proben der Pharm. Germ. II aushielt.



Diese hohe Löslichkeit des Lecceröles mag zum Teil dem beigemischten Rosmarinöl und dem Umstand zuzuschreiben sein, daß die näheren Bestandteile des gemeinen Olivenöles verschieden von jenen des kalt gepreßten Speiseöles sind, wie dies ja bekanntlich behauptet wird. (Die Bestimmung der Löslichkeit reiner Glyceride in verflüssigtem Phenol dürfte in dieser Richtung manche Aufklärung geben, die seither vergeblich versucht worden ist.) Zum anderen Teil wird aber die leichtere Löslichkeit durch den höheren Säuregehalt bedingt sein, denn Carbolsäure von 91 Proz. scheint mit roher Ölsäure in allen Verhältnissen mischbar, und Carbolsäure von 83 Proz. löste noch fast das Dreifache ihres Volumens solcher Ölsäure auf. Es wird demnach das Olivenöl und voraussichtlich auch die anderen Öle in Carbolsäure um so leichter löslich werden, je weiter die Säurebildung fortschreitet, und es wird

zur richtigen Beurteilung eines vorliegenden leicht löslichen Olivenöles die Prüfung mit Carbolsäure von 87 Proz. Phenolgehalt allein noch nicht genügen. Es muß die Prüfung mit Säure von 91 Proz. Phenolgehalt hinzutreten; annähernd richtige Löslichkeit zeigt dann die Wahrscheinlichkeit der Beimischung von fremden Ölen, höhere Löslichkeit dagegen entsprechend hohen Säuregehalt an, der ja freilich auch auf andere Weise zu bestimmen ist. Eine bestimmte Vorschrift zur scharfen Prüfung des gemeinen Olivenöles auf Gehalt an Vaselinöl läßt sich unter diesen Verhältnissen nicht geben; man beachte nur, daß die zu diesem Zwecke verwendete Säure um so verdünnter sein muß, je leichter löslich das Öl überhaupt ist.

Schliefslich hätte ich noch zwei fette Öle von hervorragend medizinischer Bedeutung zu erwähnen: Ricinusöl und Crotonöl; ersteres ist durch seine Löslichkeit in Weingeist vor Verfälschung mit fremden Ölen und mit Paraffinöl genügend gesichert; seine Löslichkeit in verflüssigtem Phenol kommt jener des Dampfthrans zunächst. Die Prüfung des Crotonöles auf Paraffinöl hat mittels Carbolsäure von 83 Proz. keine Schwierigkeit, erscheint aber gegenüber jener auf fremde fette Öle sehr belanglos; ob auch in dieser Richtung das Verhalten zu Carbolsäure ein Urteil gestattet, muß ich noch dahingestellt sein lassen. Ich habe das Crotonöl noch nicht selbst pressen können, und Öle von verschiedenen Bezugsquellen zeigten solche Verschiedenheit in spez. Gewicht und Löslichkeit in Weingeist (siehe hierüber auch die verschiedenen Litteraturangaben), daß die verschiedene Löslichkeit in Carbolsäure wenig auffällig erscheint. Ich führe hier nur das Ergebnis der Untersuchung eines von Gehe bezogenen Öles an:

10 ccm Carbolsäure von 91 Proz. lösen 16,0 ccm Crotonöl,

| 10 | 22 | 22 | 77 | 89 | 27 | 27 | 9,5 | 77 | 77 |
|----|----|----|----|----|----|----|-----|----|----|
| 10 | 27 | 27 | 27 | 87 | n  | 77 | 8,5 | n  | 77 |
| 10 | 27 | 97 | 27 | 85 | 77 | 27 | 5,7 | 27 | 77 |
| 10 | 27 | 27 | 27 | 83 | 77 | 77 | 4,0 | ** | יו |

Hiernach würde (abgesehen vom Lecceröl) das Crotonöl das in Carbolsäure aller Verdünnungsgrade am leichtesten lösliche Öl sein, und wäre hierdurch immerhin ein gewisser Anhaltspunkt zu seiner Beurteilung gegeben; es wäre zu verlangen: 10 ccm verflüssigtes Phenol (100:10) lösen mindestens 15 ccm Crotonöl, und 10 ccm verflüssigtes Phenol (100:20) lösen 4 ccm Crotonöl klar auf; die erste Forderung

schliefst größere Mengen von Rüböl, Leinöl u. s. w., die zweite solche von Olivenöl aus.

In vorstehendem habe ich der übrigen Prüfungsverfahren der fetten Öle kaum Erwähnung gethan, weil es mir überhaupt fern lag, dieselben auf ihre Zuverlässigkeit und Empfindlichkeit zu untersuchen; es geschah natürlich nicht, weil ich sie nun für überflüssig erachtete. Für diejenigen, welche nach den von mir vorgeschlagenen Vorschriften Öle prüfen wollen, wiederhole ich, daß drei Verdünnungen der Carbolsäure genügen, aber mit der nötigen Sorgfalt dargestellt und in wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrt werden müssen. Es ist auffallend, wie wenig das Phenol bestrebt ist, Wasser zurückzuhalten oder ein Hydrat zu bilden (wie dies von mancher Seite behauptet wurde). Man verflüssige deshalb 1 kg Phenol mit 100 ccm Wasser in verschlossenem Gefäße, um die Säure von 91 Proz. (eigentlich 89,9) zu erhalten, und verdünne davon je 110 g mit 5 resp. 10 ccm Wasser, um die Säuren von 87 resp. 83,3 Proz. zu erlangen; anderenfalls wird man leicht zu unrichtigen Zahlen kommen.

Nachschrift. Nach Empfang von verschiedenen Proben feiner Olivenöle der letzten Ernte (aus Bari und Nizza) konnte ich mich davon überzeugen, daß sich dieselben gegen verflüssigtes Phenol ganz ähnlich verhielten wie das vorjährige Öl; nur in der Säure von 90 Proz. Phenolgehalt zeigten sie etwas geringere Löslichkeit, wodurch eine kleine Unregelmäßigkeit in der Löslichkeitslinie des Olivenöls verschwindet. Besonders hervorgehoben sei nur, daß 10 ccm Phenol von 87 Proz. 2,5 bis 2,6 ccm Öl der verschiedenen Muster lösten.

Neues Leccer Öl hatte dagegen nicht die außerordentliche Löslichkeit wie das früher erwähnte, mehrere Jahre alte Öl: 10 ccm Säure von 87 Proz. lösten 4 ccm dieses Öls.

Endlich muß ich noch erwähnen, daß Muster von angeblich frisch gepreßtem Arachidöl ähnliche Löslichkeit wie reines Olivenöl ergaben, daß also der Wert der Phenolprobe in dieser Beziehung nicht überschätzt werden darf.

Worms im April 1889.

### Über Wasseruntersuchungen.

Von Hofapotheker Rullmann-Fulda.

Seit 1871 mich mit Wasseruntersuchungen beschäftigend, mußte ich mich, den neuen wissenschaftlichen Errungenschaften folgend, auch für Bakterienuntersuchungen einrichten.

Nun hatte ich gerade in letzter Zeit ein Wasser zu untersuchen, welches mit einem Typhusfall in Verbindung gebracht wurde, und kamen mir hierbei die gesammelten bakteriologischen Kenntnisse recht zu Nutzen. In der eingesandten Probe ermittelte ich bei 0,49 Chamäleonverbrauch 5,25 Cl und 8,97 HNO3, während HNO2 und NH3 fehlten; es war also durch den hohen Salpetersäure- und Chlorgehalt das Wasser nach den früheren Grundsätzen auf den chemischen Befund hin zu verwerfen. Gleichzeitig hatte ich aber nach Marpmann's Vorschlägen mehrere Kulturen in verschieden gefärbter Nährgelatine angelegt und bemerkte, dass alle entstandenen Kolonien mit Ausnahme je einer die Gelatine verflüssigten. Diese Einzelkolonien, welche meinen Verdacht erregten, hatten das Aussehen der ja vielfach geschilderten Typhusbazillen. Um nun ganz sicher zu gehen, nahm ich nach einigen Tagen selbst an Ort und Stelle Proben und legte gleichfalls wieder Kulturen auf verschieden gefärbter Nährgelatine an; einen Teil der Röhren behielt ich zur eigenen Beobachtung und Verwendung und zwei übersandte ich an das Fresenius'sche Laboratorium in Wiesbaden, um bei einem so wichtigen Falle doch vollkommen sicher zu gehen. Die Erscheinungen während der Entwickelung und nach vollendetem Wachstum der Kolonien waren dieselben wie bei der erste Probe und nahm ich auf Grund meiner Beobachtungen mit Bestimmtheit die Anwesenheit von Typhusbazillen an. Sehr erfreut war ich nun, als ich nach Abschluß meiner Beobachtungen aus Wiesbaden mit der Unterschrift des bekannten Bakteriologen Herrn Dr. Hueppe die Nachricht erhielt: "dass von allen zur Entwickelung gekommenen Kolonien eine nach ihrer Form zur Typhusgruppe gehöre. Die genaue Prüfung durch Übertragung auf Gelatine, Agar, Milch, Kartoffeln habe jedoch sicher ergeben, daß sie mit den Bakterien des Abdominaltyphus nicht übereinstimmen." — Meine Beobachtungen waren also richtig. Gerade diese Mitteilung steht meiner Ansicht nach in enger Beziehung mit dem von Kubel-Tiemann-Gärtner (1889, Seite 431 bis 434) Gesagten; ich benutze gern diese

Gelegenheit, allen Kollegen dies vorzügliche Werk auf wärmste zu empfehlen, dessen Verbesserungen, Fortschritte und Erweiterungen seit dem ersten Erscheinen von 1874 ganz bedeutende sind, nimmt doch jetzt der bakteriologische Teil allein das Doppelte von dem früheren ganzen Werke ein. - Auf das fragliche Wasser zurückkommend, will ich erwähnen, daß solches zweifellos mit einer großen Dunggrube einer- und Stallungen andererseits in Verbindung steht und bis zum Tage der Entnahme keine Schutzmassregeln gegen Verunreinigung des Brunnens getroffen waren. Nun wird dieses Wasser auch unter gewöhnlichen Umständen nicht zum Trinken benutzt, sondern nur zum landwirtschaftlichen Betriebe; zur Zeit der wahrscheinlichen Übertragung war der gute Brunnen schadhaft und wurde daher auf das schlechte Wasser zurückgegriffen, welches denn auch baldigst seinen ungünstigen Einfluss geltend machte. — Durch vorstehende Zeilen glaube ich bewiesen zu haben, wie wichtig und geradezu notwendig es ist, dass wir Apotheker uns nicht allein mit dem chemischen Teile der Wasseruntersuchungen beschäftigen, sondern daß wir uns mit der Bakteriologie wenigstens so weit vertraut machen, um Kulturen selbst regelrecht anlegen zu können. Ist man einmal so weit, dann kommt das Fortschreiten in diesem so äußerst interessanten Gebiete der Naturwissenschaft ganz von selbst, und empfehle ich den Kollegen, die sich bis jetzt hiervon ferngehalten haben, auf das angelegentlichste die sehr gute Arbeit unseres Kollegen Marpmann im Archiv der Pharmacie, August 1888.

Sehr zu bedauern bleibt auch hierbei, daß unser Ministerium sich noch nicht entschließen konnte, den so häußig und vielseitig geäußerten Wünschen nach Erhöhung unserer wissenschaftlichen Bildung entgegenzukommen und daß man Ärzte, Verwaltungsbeamte, Lehrer etc. in das Reichs-Gesundheitsamt zur Erlernung der bakteriologischen Arbeiten resp. deren Grundlagen entsendet, aber den Apothekern diese staatliche Anund Aufmunterung zu weiterem Vorwärtsstreben bis jetzt noch versagte. Vor einigen Jahren schon erlaubte ich mir, unseren Herrn Provinzial-Regierungs- und Medizinalrat in dieser Hinsicht um seinen Einfluß zu bitten, um, sobald sich Gelegenheit ergebe, auch für uns diesen Kursus zu ermöglichen, da ja viele der Kollegen sich schon längst hinreichend mit den notwendigen Apparaten versehen haben und Kenntnis der einschlägigen Litteratur besitzen. Nun sagt man gewiß und auch mit Recht, daß der strebsame Apotheker der staatlichen Aufforderung zu seiner Weiterbildung nicht bedürfe, aber es ist zweifellos, daß eine ganz

andere Thätigkeit auch hierin entfaltet würde, wenn einerseits der Staat seine Anforderungen in wissenschaftlicher Hinsicht erhöhte und andererseits dann die anderen Ständen gemachten Erleichterungen zur Ausbildung in so wichtiger Sache auch uns zubilligte. Wer es mit unserem Fache ehrlich meint, der muß für höhere Anforderungen und damit auch für höhere Ziele auf das thatkräftigste eintreten.

Nach diesen Abschweifungen darf ich vielleicht noch einige weitere Beispiele interessanter Wasseruntersuchungen anführen. So erhielt ich vor Jahren den Auftrag, das Wasser eines Pumpwerkes auf eisenangreifende Stoffe zu untersuchen, da im Vorwärmer sich eigentümliche warzenartige Erhöhungen zeigten, welche die Dauerhaftigkeit desselben ungünstig beeinflussten. Die damalige Untersuchung ergab nichts besonderes in dem Wasser und bestanden die von mir selbst ausgeführten Abschabungen an den warzenartigen Erhöhungen aus nichts anderem als in kochenden Säuren schwer aber vollständig löslichem Eisenoxyd. Der vor dem Abschaben vorhandenen Erhöhung entsprach dann nach dem Abschaben mit einem gewöhnlichen Messer eine ebenso große Vertiefung. Nun erhielt ich im vorigen Jahre wieder eine Flasche dieses Wassers mit gleicher Aufgabe zugesandt und da auch diese Untersuchung resultatlos verlief, machte ich an betreffender Stelle den Vorschlag, eine größere Menge einzudampfen. Auch in dem aus 50 l erhaltenen Rückstande von 4.319 g war nichts auffälliges nachzuweisen, als höchstens deutliche Spuren von Gerb- und Carbolsäure resp. Teerstoffen, deren Vorhandensein bei dem Einfließen von Abfallstoffen technischer Betriebe der verschiedensten Art in den Wasserlauf kein Wunder nimmt. Also anch diese Arbeit war ohne Ergebnis, da wohl niemand daran denken wird, daß die Spuren Carbolsäure einen, wenn auch nur allmählichen, Einfluss auf das Eisen ausüben könnten. Endlich wurde mir dann auf Anfragen bei verschiedenen Herren, deren Thätigkeit auf diesem Gebiete bekannt ist, die Vermutung ausgesprochen, dass in dem Eisen des Vorwärmers möglicherweise kleine Wassermengen eingeschlossen seien, die dann durch ihr ständiges Ausdehnungs- resp. Entweichungsbestreben diese Ausbuckelungen verursachten, eine Anschauung, die ja vielleicht die richtige ist. Das Eigentümliche war, dass die Erhöhungen sich mit dem Messer ganz leicht abkratzen ließen und daß nach der Entfernung das Eisen nicht weiter angegriffen wurde, ein Beweis selbst, daß die Schuld nicht an dem Wasser lag. Vielleicht dienen diese Zeilen dazu, Klarheit in diesen oder einen ähnlichen Fall zu bringen.

Bei anderer Gelegenheit hatte ich das Wasser eines neu gegrabenen Brunnens zu untersuchen, welches sich als ganz ungemein stark eisenhaltig erwiesen hatte. Als ich die zum Eindunsten benutzte Platinschale zum weiteren Gebrauche dann mit verdünnter Salzsäure reinigte, bemerkte ich einen für die geringe Rückstandsmenge sehr starken Chlorgeruch, der sich als von Mangan herrührend erwies. Dieser Umstand erklärte es auch, daß dieses Wasser bei dem hohen Eisengehalte noch in Verbindung mit Mangan auf Wäsche massenhafte braune Flecken verursachte.

Ziemlich zu gleicher Zeit lagen mir viele Wasserproben zur Prüfung vor, die gleichfalls aus einem stark eisenhaltigen Gebiete herrührten; um rasch hierüber einen ungefähren Überblick zu erhalten, bediente ich mich des Mikroskops zum quantitativen Eisennachweis, indem ich je einen Tropfen auf dem Objektglas eindunstete und dann die Berlinerblaureaktion mittels Tüpfelmethode anwandte und so für angeführten Zweck brauchbare Ergebnisse erhielt. Es bildeten sich hierbei so wunderschöne Bilder, daß dieselben als solche mit ihren feinen Äderchen und den zwar sehr kleinen, aber sehr scharf ausgesprochenen Krystallformen allein schon großes Interesse beanspruchten.

Gewifs haben viele Kollegen ähnliche besondere Ergebnisse bei Untersuchungen zu verzeichnen, und wäre es sehr zweckdienlich, wenn dieselben, angeregt durch meine Mitteilungen, solche auch veröffentlichen wollten.

Herrn Prof. Reichardt in Jena aber spreche ich bei dieser Gelegenheit meinen verbindlichsten Dank für manche praktischen Winke aus, die er mir im Laufe der Jahre in liebenswürdigster Weise bei verschiedenen Gelegenheiten gab, und dessen Grundlagen zur Beurteilung des Trinkwassers mich s. Z. zur Beschäftigung mit Wasseruntersuchungen veranlafsten.

### Weitere Beiträge zur Kenntnis der Senegawurzel.

Von Ludwig Reuter, Apotheker, z. Z. in Heidelberg.

#### П.

In der letzten Arbeit habe ich gezeigt, daß man bei der Wertbestimmung der Senegawurzel besonders den Gehalt derselben an fettem Öl und Harz, sowie das Vorhandensein ätherischen Öles, endlich auch den Feuchtigkeitsgehalt zu berücksichtigen hat.

Die Resultate der in dieser Hinsicht fortgesetzten Untersuchungen mit Material, welches mir von der weltbekannten Firma Thos. Christy in London freundlichst überlassen wurde, teile ich in folgendem mit.

Zur Untersuchung standen zunächst drei lufttrockene Sorten zur Verfügung:

- 1. eine als "dry" (trocken) bezeichnete Wurzel, welche bei 1100 C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet immer noch 9,8 Proz. Feuchtigkeit und flüchtige Stoffe (ätherisches Öl) verlor. bestand zum größten Teil aus Wurzeln von 20 bis 40 mm Dicke, die stärksten Wurzeln waren dicht unterhalb des Wurzelkopfes 0,5 bis 0,7 cm dick; die Kielung war an fast allen Exemplaren deutlich ausgeprägt. Wenn ich bei den Handelssorten der Senegawurzel bezüglich ihres früheren oder späteren Einsammelns (auf das Alter der Pflanze bezogen) drei Altersklassen unterscheiden darf, so möchte ich die besprochene Wurzel in die mittlere Altersklasse einreihen. Die Farbe war ausgesprochen blassgelb, der Geruch sehr schwach; es fehlte nicht an schönen sparrigen Exemplaren. Der Gehalt der lufttrockenen Wurzel an Salicylsäuremethylester ergab sich zu 0,0033 Proz., der bei 1100 C. getrockneten zu 0,001 Proz. Das schwach grünlich-gelbe Ätherextrakt bestand zu 5,779 Proz. aus in Petroläther löslichem fetten Öl und zu 1,521 Proz. aus in Petroläther unlöslichem Harz. Es ist beachtenswert, dass in dieser Wurzel der Harzgehalt ein Viertel des Gehaltes an fettem Öl betrug.
- 2. Die zweite Sorte bestand aus einem Gemenge blassgelber, sehr feiner, durchweg gebrochener, zum größeren Teile 2 bis 4 cm, in einzelnen Fällen auch bis 6 und 7 cm langen, 1 bis 20 mm dicken Wurzeln mit dunkleren Wurzelköpfen. Letztere waren ziemlich groß und umfangreich; die Wurzeln, dicht unterhalb des Kopfes bis 2,5 cm dick, waren nur 3 bis 4 cm lang, wobei in einzelnen Fällen die Länge des eigentlichen Kopfes allein schon bis 2 cm betrug. Im allgemeinen repräsentierte sich diese Sorte als fast durchweg gebrochene Ware; vollständigere Wurzeln, aus Wurzelkopf und längeren Wurzeln nebst Nebenwurzeln bestehend, waren nicht vorhanden. Der Gehalt dieser Wurzel an Feuchtigkeit und flüchtigen Stoffen wurde zu 10,1 Proz., der Gehalt an Salicylsäuremethylester in der luft-

- trockenen Wurzel zu 0,125 Proz., in der bei 110° getrockneten zu 0,025 gefunden. Die lufttrockene Wurzel lieferte 7,1 Proz. Ätherextrakt, davon 6,454 Proz. fettes Öl und 0,646 Proz. Harz. Der Harzgehalt betrug somit in diesem Falle nur ein Zehntel des Gehaltes der Wurzel an fettem Öle.
- 3. Die dritte Sorte hatte im allgemeinen ein besseres Aussehen, als die beiden bereits besprochenen. Die Menge der vorhandenen Wurzelköpfe sowie die Dicke derselben entsprach der Menge der vorhandenen Wurzeln und Nebenwurzeln. Der Farbe nach bestand diese Sorte aus einem Gemenge heller blaßgelber und etwas dunklerer Ware. Der Kiel war sehr scharf ausgeprägt. Die Dicke der stärksten Wurzeln dicht unterhalb des Wurzelkopfes betrug da und dort 0,7 bis 1 cm, vorwiegend aber nur 20 bis 40 mm. Ein Exemplar war insofern interessant, als die vom Wurzelkopf ausgehende Wurzel in ähnlicher Weise gekrümmt, wie man dies bei Rhizoma Bistortae fast regelmäßig zu beobachten Gelegenheit hat.

Diese Sorte besaß einen ziemlich starken Geruch; bei 110°C. getrocknet, verlor sie 10,5 Proz.; lufttrocken ergab sie einen Gehalt von 0,45 Proz., bei 110°C. getrocknet einen solchen von 0,08 Proz. Salicylsäuremethylester. Der Verdunstungsrückstand des ätherischen Auszuges besaß eine schön goldgelbe Farbe und bestand aus 5,748 Proz. fettem Öl und 0,554 Proz. Harz. Es ist nicht uninteressant, neben den beschriebenen drei Sorten englischer Provenienz noch zwei deutsche Handelssorten — eine als "electissima", die zweite als "depurata" bezeichnet — zu betrachten.

Die electissima — in welcher ich, nebenbei erwähnt, auf 100 g ein kleines Stückchen (ca. 0,8 g) einer Wurzel von Cypripedium parviflorum finde — besteht aus 10, 15, 20, ja sogar bis 25 cm langen, dicht unter dem Wurzelkopf höchstens 20 bis 25 mm, vorwiegend nur bis 20 mm dicken Hauptwurzeln mit sehr zarten und langen Nebenwurzeln, welche den Hauptwurzeln noch anhaften. Der Kiel ist — der Größe und Dicke der Wurzel entsprechend — recht schön ausgeprägt; einzelne lose Wurzelköpfe sind nicht vorhanden, sondern jedem derselben entspringen ziemlich lange, oft sparrige, Wurzeln nebst Nebenwurzeln. Diese Sorte repräsentiert jedenfalls insofern eine vollkommene Wurzel, als eine verhältnismäßig große Menge von Rindenteilen vorhanden ist, welche nach Schneider einen größeren Senegingehalt haben, als die inneren

Teile der Wurzel. Die Farbe ist eine blasse bei den feineren Wurzelteilen, eine etwas dunklere bei den größeren und älteren Wurzeln. Jedenfalls ist diese Sorte sehr jung gesammelt, was schon aus dem Vorhandensein nur zarter, kleiner Wurzelköpfe hervorgeht. Der Kiel ist an allen Exemplaren deutlich sichtbar.

Ganz anders stellt sich die zweite Senegasorte deutscher Provenienz vor, die als "depurata" bezeichnet ist. Sie macht einen massigen Eindruck, ist viel dunkler und besteht zum größeren Teile aus sehr dicken und großen Wurzelköpfen, von welchen nur bis 3 cm lange Wurzeln auslaufen. Wie merkwürdig manchmal die Handelsbezeichnungen von Drogen gewählt werden, ist aus der Bezeichnung der beiden deutschen Handelssorten ersichtlich. Beide sind sich völlig ebenbürtig hinsichtlich ihrer Reinheit, trotzdem heifst die eine "electissima", die andere "depurata". Aus dem pharmakognostischen Studium geht aber hervor, daß die Wurzeln beider Sorten in ganz verschiedenen Altersstadien gesammelt sind. Das Alter der Wurzel zur Zeit der Einsammlung und der dem Alter entsprechende Bau der Wurzel dürfte besonders bei der Senegawurzel allein maßgebend sein zur Feststellung einer Handelsbezeichnung, aus welcher der Apotheker sofort ersehen kann, auch wenn er nur die Preisliste einer Firma zur Hand hat, welche Sorte er unter dieser oder jener Titulatur bekommt. Jedenfalls dürfte sich die Einführung von Bezeichnungen wie Radix Senegae depurata capitibus majoribus, Radix Senegae depurata capitibus minoribus empfehlen: letztere entspräche dann der "electissima", erstere der "depurata".

Die Untersuchung der beiden Sorten bezüglich des Verlustes beim Trocknen bei 1100 C., dann des Gehaltes an fettem Öle, Harz und Salicylsäuremethylester ergab folgende Werte:

| I. electissima. II. depura Verlust beim Trocknen 6 Proz. 7,6 Proz. |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
|--|-----|--|--|--|--|--|--|--|--|
| ,  |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ••   | 10  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Äther-Extrakt (Öl + Harz) 7,2 , 7                                  |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Hiervon fettes Öl 6,55 " 6,35 "                                    |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| " Harz 0,62 " 0,6 "  |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| b.   |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Mit Petroläther extrahiert: I. electissima. II. depura             | ta. |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 1. direkt durch einf. Maceration,                                  |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| fettes Öl 6,6 Proz. 6,3 Proz                                       |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2. in Soxleth's Apparat, fettes Öl 6,7 , 6,32 ,                    |     |  |  |  |  |  |  |  |  |

c.

Gehalt an Salicylsäuremethylester I. II. vor dem Trocknen der Wurzel 0,13 Proz. 0,16 Proz. nach dem Trocknen der Wurzel 0,01 " 0,025 "

Aus dem Vaterlande eines Pereira und Hanbury erhielt ich durch die Güte des Herrn Richard Bremridge, Secretary of the Pharmaceutical Society of Great Britain, und des Herrn E. M. Holmes, Curator of the Society Museum, verschiedene Sorten von Senega, und zwar:

- 1. Root of Polygala Senega var. latifolia Northern Senega,
- 2. Genuine Senega of London commerce,
- 3. Prime Southern Senega from New York,
- 4. Prime Western Senega from New York,
- 5. Larger root found in ordinary Senega of commerce. Intermediate in size between it and Northern Senega.
- 6. False Southern Senega of Polygala Boykinii Nuttal.

Durch Vergleich habe ich gefunden, daß die in meiner ersten Arbeit "über die Senega" abgehandelte nördliche (nordwestliche) Senega mit der vom Pharmaceutical Museum in London erhaltenen Northern Senega übereinstimmt. Der Kiel ist hier wie dort nur ausnahmsweise vorhanden. — Die früher besprochene südliche (südwestliche) Senega entspricht der von Herrn E. M. Holmes erhaltenen "Genuine Senega of London commerce".

Die "False Senega of Polygala Boykinii" ist es nun, auf welche ein ganz besonderes Augenmerk zu richten ist. Prof. John M. Maisch, dessen Name mit der Geschichte der Pharmacie in den Vereinigten Staaten eng verknüpft ist und überall da einen guten Klang hat, wo es sich um die Interessen unserer Wissenschaft handelt, teilt mir in einem freundlichen Briefe (vom 16. März a. c.) über die Verwechselungen der Senegawurzel folgendes mit:

"Eine Verfälschung der Senega findet hier höchst selten statt, doch finden sich zuweilen in größeren Mengen Wurzeln anderer Pflanzen, welche denselben Standort haben. Eine leicht täuschende Verfälschung, welche ich vor einer Reihe von Jahren beobachtete, bestand in den Nebenwurzeln einer oder mehrerer hiesigen Species von Gentiana, welche in Größe, Farbe und sonstigem Aussehen viel Ahnlichkeit mit Senega haben, auch stärkefrei sind, sich aber durch die Struktur und

den Geschmack leicht unterscheiden lassen, dagegen findet sich zeitweise — so wieder 1888 — eine falsche Senega in größeren Mengen im Handel, welche wahrscheinlich von Polygala Boykinii in unseren Südwest-Staaten stammt, ganz den Wuchs der Senega hat, jedoch mehr gerade und weniger sparrig wächst, einen runden Holzkörper besitzt und in getrocknetem Zustande nicht den Kiel zeigt, sie hat der Senega ähnliche Bestandteile und Eigenschaften, ist aber von schwächerer Wirkung."

In dem von Prof. J. M. Maisch im "National Dispensatory" geschriebenen Artikel "Senega" lesen wir außer dem schon erwähnten über die falsche Senega noch folgendes:

"White or false senega was quite common in the market for several years after 1875. It was said to have been collected in Southwestern Missouri. This root yielded to Goebel (1881), by Quevennes process, 3 Proz. of Senegin, and all preparations made with it were much lighter in color, than the corresponding preparations of true senega. Another kind of so called white senega, which we have seen was amylaceous internally, and had none of the prominent characteristics of the pharmacopocial drug."

Wie aus dem Mitgeteilten zu ersehen ist, besitzt die von Polygala Boykinii stammende Wurzel so charakteristische makroskopische Merkmale, daß eine Vermischung mit der offizinellen Ware sich leicht und sicher feststellen läßt, freilich nur bei ganzer Ware. Ob die falsche Senega von der echten differierende chemisch nachweisbare Bestandteile hat und in geschnittener Wurzel ein zweifelloser Nachweis derselben ausgeführt werden kann, darüber werde ich erst Mitteilungen machen können, wenn ich in den Besitz des nötigen Versuchsmaterials gelangt bin und diesbezügliche Untersuchungen bethätigt sind.

Durch die Güte des Herrn Dr. Friedrich Hoffmann in New York, jenes bedeutenden Kollegen, dessen Leben von kompetenter Feder vor noch nicht langer Zeit in einem unserer deutschen Fachblätter skizziert wurde, bin ich soeben in den Besitz verschiedener, zweifellos echter Senega-Muster gelangt, über welche ich mir zum Schlusse meiner heutigen Mitteilungen noch zu referieren erlaube.

Herr Dr. Hoffmann hatte die Liebenswürdigkeit, mir zu senden:

1. eine vollständige Pflanze von Polygala Senega aus Indiana stammend,

- 2. südliche und westliche Senegawurzel von Westvirginien.
- 3. südliche und westliche Senega von Kentucky,
- 4. südliche und westliche Senega,
- 5. nördliche Senega von Wisconsin.

Die südliche und westliche Senegawurzel aus Westvirginien ist von blaßgelber Earbe, die aus Kentucky stammende etwas dunkler; erstere ist in viel jüngerem Zustande gesammelt als letztere, bei beiden fehlt der Kiel fast durchweg.

Die ohne nähere Bezeichnung unter 4 angeführte südliche und westliche Senega ist dunkler als die aus Kentucki stammende, jedoch gekielt.

Die nördliche Senega aus Wisconsin besteht aus außerordentlich voluminösen, knorrigen Wurzelköpfen von 3 bis 4 cm Durchmesser, welchen nur bis 5 cm lange, an der dicksten Stelle 2,5 cm dicke, am dünnsten Ende 0,8 cm dicke Wurzeln entspringen.

Die unter 1 aufgeführte vollständige Pflanze von Polygala Senega hat Wurzeln, die sehr schön gekielt sind und in jeder Hinsicht der "Genuine Senega of London commerce" gleichen.

Über die chemische Untersuchung der von Herrn Dr. Hoffmann erhaltenen Muster werde ich das nächste Mal berichten, heute möchte ich zum Schlusse nur noch darauf hinweisen, daß minimale Beimengungen von Cypripediumwurzeln zur Senega kaum von bemerkenswertem Einflusse auf die Wirkung der letzteren sein dürften. Cypripedium ist eine jener Drogen, die, schon von den nomadisierenden Eingeborenen Nordamerikas als Heilmittel angewandt, in den Gebrauch des ansüssigen amerikanischen Landvolkes überging und von demselben bei nervösen Affektionen, besonders in Fällen von Chorea und Hysteria, heute noch als Arzeneimittel geschätzt ist. Die einzige im Jahre 1866 von H. C. Blair ausgeführte Untersuchung erwies die Anwesenheit von Spuren ätherischen Öles, einer flüchtigen Säure, zweier Harze, Gerbstoff und Stärke.

Die Wirkung soll der der Valeriana ähnlich sein.

Die von mir der Destillation unterworfene Cypripediumwurzel, welche ich ebenfalls der Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. Fr. Hoffmann verdanke, gab ein Destillat, das indifferent gegen Eisenchlorid, somit frei von Salicylsäuremethylester war, während die genannte Verbindung, wie ich wiederholt gezeigt habe, ein wichtiger Anhaltspunkt ist zur Identifizierung frischer Senega. Auch das Destillat der Ginsengwurzel, welche in meiner ersten Mitteilung über die Senega als zu-

fällige Beimischung derselben Erwähnung gefunden, erwies sich frei vom erwähnten Salicylsäureester. Die Ginsengwurzel enthält jedoch Panaquilon, einen dem Glycyrrhizin ähnlichen, von Garrigues zuerst beschriebenen Stoff, welcher dadurch charakterisiert ist, daß er sich mit konzentrierter  $\rm H_2SO_4$  herrlich purpurrot färbt. Mit Hilfe dieser Reaktion läßt sich die Ginsengwurzel auch in Dekokten, die freilich zu konzentrieren sind, nachweisen.

Für heute schließe ich mit dem Vorschlage, der von kompetenter Hand gegebenen Fassung des Artikels "Senega" der deutschen Reichspharmakopöe einen kleinen Zusatz für die werdende neue Pharmakopöe beizufügen, welcher das Alter resp. den Gehalt der Wurzel an Salicylsäuremethylester berücksichtigt und vielleicht in folgende Worte zu kleiden wäre: "5 g lufttrockener Senegawurzel mit 50 ccm Wasser von ca. 60°C. übergossen, muß nach 15 Minuten ein Filtrat geben, welches mit 3 Tropfen Salzsäure angesäuert und mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt, an letzteren soviel Salicylsäure abgibt, daß nach Aufnahme der freiwillig verdunsteten ätherischen Ausschüttelung mit 20 ccm Wasser von 60°C. auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung eine deutlich violette Farbenreaktion eintritt."

Über die eventuelle Verwertung einer Harz- und Fettbestimmung müssen weitere Daten gesammelt werden.

#### Steinholz.

Von Dr. E. Pfeiffer in Jena.

Das einer Dresdener Firma patentierte sogen. Steinholz, welches zur leichteren Herstellung tropischer Wohnungen unter Anwendung lediglich eiserner Verbindungsstücke empfohlen ist, besteht aus dem bekannten Magnesiacement, also (etwa)  $\mathrm{MgCl_2}$ ,  $5\,\mathrm{MgO}+14\mathrm{H_2O}$  im Gemenge mit Sägemehl. — Auf der Wiener Weltausstellung wurde als Kajalith eine allgemein bewunderte, schön polierte Tischplatte prämiirt, welche von Dresden gesandt, aus Gyps durch Wasserglas gehärtet, hergestellt sein sollte; als sie sich aber, dem Einfluß der Witterung ausgesetzt, nicht standhaft erwies, fand sie sich, bei der nun erst folgenden Untersuchung, als aus Magnesiacement bestehend. Wie das Dazukommen

von Sägemehl derartigen Gemengen eine ganz bedeutende Zunahme von Zähigkeit und Zusammenhalt erteilt und sie so wohl auch unempfindlicher gegen Witterungseinflüsse macht, habe ich in meinem Handbuch der Kaliindustrie, S. 191, für ein Wärmeschutzmittel dargethan.

#### B. Monatsbericht.

#### Allgemeine Chemie.

Über die Bildung von Zuckerarten aus Formaldehyd berichtet O. Loew. Verfasser teilte schon früher mit, dass verschiedene Basen einen sehr verschiedenen Grad von Kondensationswirkung beim Formaldehyd zeigen. Auffallend geringe Mengen Bleioxyd wirken in der Wärme kondensierend, während es in der Kälte unwirksam ist. Dem geringen Bleigehalt des käuflichen Zinns ist es jedenfalls auch zuzuschreiben, dass man beim Kochen verdünnter Formaldehydlösungen mit Zinn Kondensation erzielen kann, wobei ein Gemenge mehrerer isomerer Zuckerarten entsteht. - Die gegen höhere Temperatur stabilste Zuckerart, die Formose, entsteht bei möglichster Beschleunigung und Erleichterung der Kondensation.

Ein neuer, gärungsfähiger Zucker, die Methose, wurde erhalten, indem zu 4 l Wasser 40 g Formaldehy'd in Lösung, 0,5 g Magnesia und 2 bis 3 g Magnesiumsulfat gesetzt wurden und diese Lösung in fast ganz damit gefüllter Flasche mit 350 bis 400 g granulierten Bleies auf ca. 600 erwärmt wurde, bis eine Probe beim Kochen keinen stechenden Geruch von Formaldehyd mehr wahrnehmen liefs. Die Methose wurde als rein süßsschmeckender Syrup erhalten, der die wichtigsten Charaktere der Zuckerarten zeigte. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 470.)

Vorlesungsversuche. Die wichtigsten Reaktionen und die Zusammensetzung der Chlorwasserstoffsäure weist A. Alessi folgendermaßen nach:

In eine starkwandige Glasflasche bringt man ein dünnwandiges, mit Quecksilberoxyd gefülltes Röhrchen, füllt die Flasche mit einem starken Strom trockenen Chlorwasserstoffgases, verschliefst die Mündung mit dem Daumen und schüttelt kräftig, damit das Röhrchen zerbricht. Es findet starke Reaktion statt unter Bildung von Quecksilberchlorid und Wasser. Öffnet man die Flasche unter Wasser, so stürzt dieses hinein, wie ins Vakuum. Der Versuch beweist, daß in der Chlorwasserstoffsäure Wasserstoff enthalten war, welcher in Wasser verwandelt worden ist.

Wendet man statt des Quecksilberoxydes Natriumamalgam an und öffnet unter dem Niveau von Quecksilber, so steigt die Flüssigkeit nur bis zur Hälfte der Flasche. Das rückständige Gas erweist sich als

Wasserstoffgas.

Oder man füllt das Röhrchen mit Bleidioxyd und behandelt wie vorhin. Das braune Bleidioxyd verwandelt sich fast gänzlich in weißes Bleichlorid, welches feucht erscheint, weil auch Wasser gebildet wurde. Öffnet man unter dem Wasserniveau, so steigt dieses bis an 3/4 der Flasche. Was hinterbleibt, ist Chlor, wie Farbe, Geruch etc. nachweist. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 485.)

Fichtelit ist eine harz- und paraffinartige Substanz, welche, gewöhnlich mit Reten gemengt, in den Harzgängen der vertorften Föhrenstämme, speciell der Sumpfföhre Pinus uliginosa, vorkommt. Man reinigt denselben nach C. Hell durch Auflösen in Ätheralkohol und allmähliches Verdunstenlassen des Athers, wobei er in langen prismatischen Nadeln erhalten wird. Der Fichtelit schmilzt bei 46° und verdampft ohne merkbare Zersetzung bei etwa 440°. Seine Analyse sowie die Dampfdichte entsprechen der Zusammensetzung C<sub>15</sub>H<sub>26</sub> resp. C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>. Diese Formeln entsprechen dem Di- bezw. Tetrahydrür eines Sesquiterpens und hält der Verfasser es nicht für unwahrscheinlich, daß der Fichtelit zu den Terpenen der Abietineen in einer gewissen Beziehung steht.

Bei der Gewinnung des Fichtelits aus dem rohen, noch mit einzelnen vertorften Holzfasern und Rindenstückehen vermischtem Material erhielt Hell in den letzten Mutterlaugen eine braune zähflüssige Masse, welche durchdringend nach Vanillin roch. Dasselbe hatte sich wahrscheinlich im Laufe der Zeit durch den Vertorfungsprozess aus dem Coniferin

gebildet. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 498.)

Kohlenwasserstoff der Formel  $C_{60}H_{122}$ . Die Reihe der bis jetzt bekannten gesättigten Kohlenwasserstoffe schließt ab mit dem Kohlenwasserstoffe  $C_{35}H_{72}$ . Nunmehr haben jedoch C. Hell und C. Hägele den Kohlenwasserstoff  $C_{60}H_{122}$  dargestellt. Als Material diente ihnen der aus Carnaubawachs erhaltene Myricylalkohol, welcher in das Jodid  $C_{30}H_{61}J$ übergeführt wurde, das dann bei vorsichtigem Erhitzen mit etwa dem Zehntel seines Gewichtes Kalium auf 130° bis 140° den Kohlenwasserstoff lieferte. Derselbe schmilzt bei 1010 bis 1020, löst sich sehr wenig in heißem Alkohol und Äther, etwas mehr in Petroläther und Eisessig, am reichlichsten in Chloroform und Benzol. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 502.)

Über Nitrosokampfer und Kampferchinon berichten L. Claisen und O. Manasse. Die Nitrosierung des Kampfers gelingt leicht durch Behandlung des in Amylnitrit gelösten Kampfers mit einer ätherischen Lösung von Natriumäthylat, wobei für gute Kühlung gesorgt werden muß:

$$\begin{split} &C_8H_{14} \!<\! \frac{CH_2}{CO} \!+\! NO \cdot \! OC_5H_{11} \!+\! C_2H_5 \cdot \! ONa \!=\! \\ &C_8H_{14} \!<\! \frac{C:NONa}{CO} \!+\! C_5H_{11}OH \!+\! C_2H_5OH. \end{split}$$

Der hierbei gebildete Natriumnitrosokampfer wird dem gelatinösen Reaktionsprodukte durch kaltes Wasser entzogen und durch tüchtiges Ausschütteln mit Äther gereinigt. Aus der Lösung des Natriumsalzes scheidet man den freien Nitrosokampfer  $C_8H_{14} < \frac{CHNO}{CO}$  am besten durch

Essigsäure ab. Er ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Methyl- und

Äthylalkohol und schmilzt bei 1530 bis 1540.

Kampferorthochinon C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> erhält man durch Auflösen des Nitrosokampfers in Eisessig und allmähliches Hinzufügen einer konzentrierten wässerigen Lösung von 1 bis 11/2 Molekül Natriumnitrit. Die Flüssigkeit erwärmt sich stark und unter stürmischer Entwickelung von Stickoxydul bildet sich Kampferchinon:

Verdünnt man nach beendigter Reaktion mit Wasser, so fällt das Chinon als schön gelbes krystallinisches Produkt nieder. Es krystallisiert gut aus Alkohol und Wasser und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Während

sein Schmelzpunkt bei 1980 liegt, sublimiert es schon bei 500 bis 600 in schönen goldgelben, glänzenden Nadeln. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 530.)

Seminose ist eine neue Zuckerart, welche R. Reifs aus der in den Samen als Reservestoff abgelagerte Cellulose darstellte. Bei sehr vielen Samen sind die Zellwände des Endosperms oder der Cotyledonen stark verdickt. Die Wandverdickungen, welche als Reservestoff für den Keimling dienen, bestehen entweder aus Amyloid (Tropaeolum, Impatiens, Primula) oder aus Cellulose (Dattel, Steinnuss, Brechnuss etc.). Bei der Behandlung dieser Cellulose mit Schwefelsäure wurde als Endprodukt eine rechtsdrehende, Fehling'sche Lösung reduzierende und der alkoholischen Gärung fähige Zuckerart erhalten, welche Verfasser Seminose nennt. Dieselbe konnte zwar noch nicht krystallisiert erhalten werden, liefert aber mehrere krystallisierte und so charakteristische Verbindungen. dass zweifellos eine neue Zuckerart vorliegt.

Die Seminose ist ein schwach gelblicher, vollkommen klarer, süßer Syrup, der einen angenehm bitteren Nachgeschmack hat. Sie konnte gewonnen werden bei Palmen, Liliaceen, Irideen, Loganiaceen, Rubiaceen.

(Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 609.)

Über den Fichtelit (siehe oben) bemerkt Eugen Bamberger, dass er einen Fichtelit des Hochmoors Kolbermoor bei Rosenheim in Oberbayern untersuchte. Derselbe zeigte sich als efflorescenzartiger, weißer Überzug auf den zwischen Torf eingebetteten Wurzelstöcken fossiler Fichten, häufig jedoch auch in Form wohlausgebildeter, glänzender Krystalle. Zur Isolierung des Kohlenwasserstoffes genügt es, das zerkleinerte Holz einfach mit kochendem Ligroin auszuziehen, um bei genügender Konzentration Fichtelitkrystalle von seltener Schönheit und voller Reinheit zu erhalten. Die besten Lösungsmittel für Fichtelit sind Chloroform und Ligroin. Der Fichtelit ist von erstaunlicher Beständigkeit: Verfasser konnte ihn ohne Zersetzung über rotglühendes Bleioxyd destillieren. Das Öl erstarrte in der Vorlage zu einer Krystallmasse unveränderten Fichtelits vom Schmelzpunkte 46°. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 635.)

Hygrin. Nach O. Hesse soll das aus Cocablättern dargestellte Hygrin die Formel C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N haben und Trimethylchinolin sein. C. Liebermann fand jedoch, dass das bisher sogenannte Hygrin gar kein einheitlicher Körper ist, sondern aus einer ganzen Reihe flüssiger Basen besteht. Verfasser hat sich wegen Mangels an Material vorläufig auf die Untersuchung der niedrigstsiedenden und der höchstsiedenden beschränkt. Beide sind sauerstoffhaltig.

Die erstere hat die Zusammensetzung C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO und bei 19 0 0,940 spez. Gewicht. Das Pikrat dieser Base fällt beim Vermischen derselben mit kalt gesättigter, wässeriger oder alkoholischer Pikrinsäurelösung in schönen gelben Nadeln der Formel C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO . C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH.

Von dem gleich zusammengesetzten Tropin ist diese Base ganz ver-

schieden.

Die höher siedende Base liefs sich bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillieren. Sie hat bei 18 o 0,982 spez. Gewicht; aus ihrer Lösung in absolutem Ather wird sie durch alkoholische Salzsäure als Chlorhydrat der Zusammensetzung C14H24N2O.2HCl in weißen, krystallinischen Flocken gefällt.

Beide Basen spalteten bei der Behandlung mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 1200 weder Methylgruppen noch Säuren ab.

(Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 675.)

Über die Dampfdichtebestimmung einiger Elemente und Verbindungen bei Weissglut berichten H. Biltz und V. Meyer. Durch ein von Prof. Nilson erfundenes Verfahren läßt sich die Maximaltemperatur eines guten Perrot'schen Gasofens auf 1650 bis 1700° steigern und nahmen sie bei solcher Temperatur die Bestimmungen vor.

Wismut. Dasselbe verslüchtigt sich bei dieser Temperatur rasch. Die Dampsdichtebestimmung ergab 10,12, während sich dieselbe für Bi<sub>1</sub> zu 7,2 und für Bi<sub>2</sub> zu 14,4 berechnet. Eine konstante Dichte war also bei dieser Temperatur noch nicht erreicht, aber aus dem Versuche ergibt sich, dass Wismutmolekül kleiner ist, als der Formel Bi<sub>2</sub> entspricht, folglich ebenso wie das des Quecksilbers, Cadmiums, Zinks nur aus einem Atom besteht.

Arsen gab eine Dampfdichte, die ziemlich genau auf eine Molekulargröße As<sub>2</sub> stimmt. Jedoch ist ohne Versuche, die bei noch höherer Temperatur angestellt werden müßten, nicht zu entscheiden, ob diese Werte nur Dissoziationswerte sind, oder ob aus ihnen die Molekulargröße As<sub>2</sub> gefolgert werden darf.

Kupferchlorür. Bei den bisherigen Versuchen bei  $1450^{\,0}$  waren Zahlen gefunden entsprechend der Molekulargröße Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Dasselbe fanden die Verfasser bei  $1700^{\,0}$ . Eine bestimmte Andeutung für das Eintreten einer Dissoziation in Moleküle CuCl fehlte selbst bei dieser enormen Temperatur.

Chlorsilber. Während bei 1400° noch keine merkliche Vergasung beobachtet wurde, verdampft das Chlorsilber bei der jetzt zu Gebote stehenden Temperatur genügend schnell, um die Dichtebestimmung zu ermöglichen. Verfasser fanden 5,69, während 4,96 die der Molekulargröße AgCl entsprechende Dichte ist. Eine völlige Vergasung war also noch nicht eingetreten. (Ber. d. d. chen. Ges. 1889, p. 725.)

#### Beiträge zur Kenntnis des Strychnins gibt K. Garzarolli.

Benzylstrychniliumchlorid wurde erhalten durch Kochen in absolutem Alkohol verteilten, fein zerriebenen Strychnins mit der berechneten Menge Benzylchlorids am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten scheidet sich die Verbindung in dieken, weißen Prismen ab, die durch wiederholte Krystallisation aus kochendem Wasser gereinigt wurden. Das so gewonnene Chlorid bildet kurze, dicke Prismen oder kleine, glänzende Täfelchen, die in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem und in Alkohol schwer löslich sind. Sie enthalten 1 Molekül Krystallwasser und entsprechen der Formel  $C_{21}H_{22}N_2O_2\cdot C_7H_7Cl+H_2O$ .

Durch Zersetzung des in kochendem Wasser gelösten Chlorids mit Silbernitrat wird das Benzylstrychniliumnitrat  $C_{21}H_{22}N_2O_2$ .  $C_7H_7NO_3$  erhalten, welches aus der vom Chlorsilber abfiltrierten Flüssigkeit beim Erkalten in glänzenden, kleinen Prismen oder in Täfelchen aus-

krystallisiert.

Das Benzylstrychniliumhydroxyd  $C_{21}H_{22}N_2O_2$ .  $C_7H_7OH$  wurde erhalten durch Umsetzen des Chlorides mit frisch gefälltem Silberoxyd. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Weingeist wurde es in seideglänzenden, blaßrosenrot gefärbten Blättchen erhalten. (Monatsh. f. Chemie 1889, p. 1.)

Zahlenrelationen der Atomgewichte. Sigm. Stransky macht auf folgende Beziehungen unter den Atomgewichtszahlen aufmerksam. Die Atomgewichte, steigend vom Lithium zum Sauerstoff, lassen sich folgendermaßen darstellen:

```
5+1.2=7 Li 5+2.2=9 Be 10+1.2=12 C 10+2.2=14 N 10+3.2=16 O II.
```

(Monatsh. f. Chemie 1889, p. 19.)

Zur Konstitution der Chinaalkaloide. Aus den hierhergehörigen Arbeiten von H. Zd. Skraup, H. Schniderschitz und J. Würstl sei erwähnt: Bei der Oxydation des Cinchonins mit Chromsäure spaltet sich das Cinchoninmolekül in zwei Hälften, von denen die erstere in Cinchoninsäure, die zweite in Cincholoipon und Cincholoiponsäure umgewandelt wird. Diese beiden Verbindungen sind Abkömmlinge des Piperidins, so daß als festgestellt betrachtet werden kann, daß diese zweite Hälfte des Cinchonins einen Piperidinkern enthält. Bei der Oxydation des Chinins erhielt Skraup aus der einen Hälfte des Chininmoleküls Chininsäure C11H9NO3, aus der zweiten ebenfalls Cincholoipon und Cincholoiponsäure. Die zweite Hälfte des Chinins hat demnach dieselbe Konstitution wie die des Cinchonins. Der chemische Unterschied der beiden Alkaloide reduziert sich auf die schon seit längerer Zeit erkannte Differenz, daß das Chinin ein Derivat des Paramethoxychinolins, das Cinchonin des Chinolins ist.

Das Cinchonidin liefert bei der Oxydation mit Chromsäure gleich dem Cinchonin Cinchoninsäure und Cincholoiponsäure, welche mit der aus dem Cinchonin erhaltenen völlig identisch ist. Dagegen erhielt Schniderschitz kein Cincholoipon. Es ergibt sich aber aus den erhaltenen Produkten, daß die Konstitution des Cinchonidins und Cinchonins äußerst große Ähnlichkeit besitzt. Möglicherweise sind die konstituierenden Atomgruppen in beiden Alkaloiden dieselben, und ist die Isomerie vielleicht nur durch eine geringe Abweichung in der Ver-

knüpfung beider Hälften hervorgerufen.

Das Chinidin, welches mit dem Chinin isomer ist, liefert bei der Oxydation mit Chromsäure entsprechend Chininsäure und Cincholoiponsäure, dagegen kein Cincholoipon. Auch diese beiden Alkaloide müssen demnach sehr ähnlich aufgebaut sein. (Monatsh. f. Chemie 1889, p. 39, 51, 65.)

C. J.

#### Physiologische Chemie.

Über Furfurolreaktionen. Von Dr. Ladislaus von Udránszky, III. Mitteilug. (Siehe Referat in dieser Zeitschrift von diesem Jahrgange Seite 85.)

Über die Verharzung des käuflichen Amylalkohols. Ursache der Verharzung. Der käufliche Amylalkohol besteht bekanntlich aus einem nicht immer konstant zusammengesetzten Gemenge dreier isomeren Alkohole und enthält außer diesen drei wesentlichen Bestandteilen auch noch andere, nur in sehr geringer Menge vorkommende Substanzen, welche als Verunreinigungen angesehen werden müssen. Einige dieser Substanzen entstehen schon bei der alkoholischen Gärung, andere werden wahrscheinlich erst beim Abdestillieren der ausgegorenen Maischflüssigkeiten gebildet. Zu diesen Verunreinigungen des käuflichen Amylalkohols gehört auch das Furfurol, welches nach Förster's Ermittelungen einen regelmäßigen Bestandteil des Fuselöls bildet. Das Furfurol kann sehr leicht und sicher mittels der a-Naphtholreaktion

(siehe S. 89 dieses Archivjahrganges) nachgewiesen werden. Man kann bei Anwendung dieser Probe selbst in sehr kleinen Mengen der im Handel vorkommenden feinsten Amylalkohole die Gegenwart von Furfurol mit

großer Schärfe und Sicherheit erkennen.

Es ist nun eine durch frühere Untersuchungen des Verfassers festgestellte Thatsache, dass der käufliche Amylalkohol zu manchen chemischen Arbeiten, z. B. zur Abtrennung von Farbstoffen aus sauren Flüssigkeiten, nur unter Berücksichtigung besonderer Vorsichtsmaßregeln verwendet werden darf, da er, besonders wenn die Einwirkung irgend einer stärkeren Säure mitspielt, sich zum Teil zersetzt und schliefslich einer partiellen Verharzung unterliegt, daß er bei gewissen chemischen Prozeduren schon an und für sich gefärbte Zersetzungsprodukte liefert. Nun gibt das Furfurol mit den verschiedensten Substanzen Farbenreaktionen und erschien es daher wahrscheinlich, daß dem im Amylalkohol stets enthaltenen Furfurol bei der Verfärbung und Verharzung des käuflichen Amylalkohols ein gewisser Einfluss zukommt.

Darstellung des furfurolfreien Amylalkohols. Zur Entscheidung dieser Frage ist Verfasser bemüht gewesen, einen furfurolfreien Alkohol darzustellen, was ihm aber erst nach vielfachen Versuchen durch Verseifung von amylschwefelsaurem Kalium gelungen ist. Freilich konnte das im Handel vorkommende amylschwefelsaure Salz nicht unmittelbar zu diesem Zwecke verwendet werden, da es ebenfalls durch Furfurol verunreinigt ist; erst durch einen Reinigungsprozefs: Auflösen mit wenig warmem reinen Alkohol und Fällen mit einem Überschufs von reinem Ather und drei- bis viermaliges Umkrystallisieren, gelang es, ein brauchbar

reines amylschwefelsaures Kalium zu erhalten.

Die Verseifung desselben mit Natronlauge ergab keine befriedigende Ausbeute, daher wurde das amylschwefelsaure Salz mit 10 proz. Schwefelsäure übergossen und am Rückflusskühler 5 Stunden im Dampfbade erhitzt, was eine beinahe ganz quantitative Ausbeute ergab. Diese Methode des Verseifens hatte auch noch weiteren Vorteil. Durch die andauernde Einwirkung der starken Mineralsäure bei höherer Temperatur wurden auch die letzten, dem Salze noch beigemengten Spuren von Furfurol entzogen, indem sie zur Bildung von gefärbten Verbindungen verbraucht wurden, von welchen der Amylalkohol schliefslich durch Destillation getrennt wird. Auf diese Weise gelang es dem Verfasser, einen vollkommen furfurolfreien Amylalkohol darzustellen.

Die Reinheit des so erhaltenen Amylalkohols ergab sich bei der vergleichenden Prüfung mit käuflichem Amylalkohol, sowohl bei der Behandlung mit Natronlauge, Salzsäure und Schwefelsäure, als auch durch die Spektraluntersuchung. Die Ergebnisse der letzteren geben einen weiteren Beweis dafür, dafs die Verfärbung des gewöhnlichen Amylalkohols als eine Furfurolreaktion aufzufassen ist.

Der reine furfurolfreie Amylalkohol ist daher ein zuverlässiges Extraktionsmittel, sowohl für die Abtrennung von Farbstoffen, als auch für die Extraktion geringer Mengen von Substanzen, wie z.B. bei forensichen Untersuchungen auf Alkaloide. In dem ersteren Falle ist man der Gefahr einer unerwünschten Verfärbung nicht mehr ausgesetzt; im zweiten Falle treten die Farbenerscheinungen viel schöner und klarer hervor und die gelösten Substanzen krystallisieren aus dem furfurolfreien Amylalkohol viel schöner heraus.

Über den Nachweis von Fuselöl in Spirituosen. Durch die schönen, nicht vergänglichen Farben und das spezielle Spektralverhalten, welche die Furfurolreaktionen des Amylalkohols charakterisieren, wurde Verfasser veranlasst Versuche anzustellen, ob man diese Probe nicht auch zur Erkennung des Amylalkohols resp. zum Nachweis des

Fuselöls in Spiritus verwerten könnte. Da das Fuselöl außer dem Amylalkohol noch andere Substanzen, so mehrere Aldehyde und Alkohole der aliphatischen Reihe etc., enthält, so musste festgestellt werden, ob diese anderen Bestandteile des Fuselöles auf die Furfurolreaktion des Amylalkohols einen störenden Einfluss ausüben. Die meisten Rohsprite zeigen schon direkt bei Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure eine Verfärbung, in welcher der violette Farbenton vorherrscht und welche bei der Spektralanalyse auch den Absorptionsstreifen von der Furfurolreaktion des Amylalkohols erkennen lässt. Es genügt daher das in der fuseligen Beimengung im Rohsprit enthaltene Furfurol oft allein zur Hervorrufung einer schönen Furfurolreaktion des gleichzeitig vorhandenen Amylalkohols. Die Farben sind aber nicht immer rein und meist sehr dunkel. Wenn man aber den Weingeist mit reinstem Äthylalkohol verdünnt und dann, entsprechend der Verdünnung, Furfurolwasser zusetzt, so verschwindet der die Furfurolreaktion des Amylalkohols störende Einfluss anderer Bestandteile des Rohsprits. Bei Beobachtung dieser Bedingungen gelang es dem Verfasser, wie dessen Kontrollversuche gezeigt haben, einen Gehalt an Amylalkohol von 1:10000 im Weingeist mit Sicherheit zu erkennen; für die spektroskopische Untersuchung ist aber diese Färbung schon zu schwach und dürfte für diese die Grenze bei einer Verdünnung von 1:4000 bis 5000 liegen.

Die Prüfung der Weingeistes auf Fuselöl geschieht am besten in folgender Art: Zu 5 ccm des mit 2 Tropfen eines 0,5 proz. Furfurolwassers versetzten Weingeistes läßt man 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure zusließen, indem man durch Abkühlung eine Steigerung der Temperatur des Reaktionsgemisches auf über 60° C. verhindert. Bei Gegenwart. von Fuselöl entsteht an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten ein roter, allmählich in Violett übergehender Farbenring, welcher nach unten und nach oben durch einen bräunlichen Stern begrenzt ist. Enthält der zu prüfende Weingeist viel Fusel, so ist die Rotfärbung gleich so intensiv, dafs auch die Spektraluntersuchung vorgenommen werden kann; ist der Farbenring aber ein schwacher, so läfst man am besten die Probe eine halbe Stunde stehen und befördert durch Schwenken des Gefäßes, bei gleichzeitigem Abkühlen, das Vermischen der Flüssigkeiten. Als charakteristisch für den Amylalkohol resp. Fuselgehalt des Weingeistes gelten nur die in Violett übergehende Rotfärbung und bei der spektroskopischen Untersuchung die zur Zeit der Rotfärbung entstehende kräftige, etwas diffus begrenzte Absorption, welche zwischen E und b beginnt und bis F oder noch etwas darüber hinausreicht. (Der Streifen wird schmäler und schärfer, sobald die Farbe der Flüssigkeit ins Violette überzugehen beginnt, und er rückt zugleich in vielen Fällen parallel mit der Intensitätszunahme der Violettfärbung gegen den linken Rand des Spektrums zu; doch erfolgt diese Wanderung nicht in jedem Falle und nur sehr allmählich, zuweilen dauert es mehrere Tage, bis die Verschiebung des Streifens bemerklich wird.)

Bei einem Weingeist, welcher unmittelbar nur eine sehr schwache Färbung zeigt, gelingt es, die Probe in ausreichender Schärfe zu erhalten, wenn man ihn durch Verdunstung bei  $60^{\,0}$  auf etwa  $^{1}/_{10}$  seines Volumens konzentriert.

In Holzgefäßen auf bewahrter Sprit nimmt aus dem Holze Stoffe auf, welche mit Furfurol ebenfalls eine Reaktion geben, doch hat dieselbe eine von der des Amylalkohols abweichende Farbe und zeigt noch keine

Spektralerscheinung.

Um den Fuselgehalt eines Weingeistes annähernd abzuschätzen, verdünnt man den fraglichen Weingeist mit reinstem Amylalkohol, so zwar, daß die Grenze für das Auftreten der Spektralerscheinungen und weiterhin

diejenige für die Erkennbarkeit der Färbung erreicht wird. Durch einfache Umrechnung kann man aus den bereits früher angegebenen Zahlen den Fuselgehalt in Tausendstel oder Hundertstel annähernd berechnen.

Der größte Teil der bisher angewandten Methoden zum Nachweis von Fuselöl beruht darauf, daß man den Amylalkohol von dem Weingeist möglichst abzutrennen versucht und entweder die hierdurch bedingte Veränderung in den physikalischen Eigenschaften des Weingeistes in Betracht zieht oder den Amylalkohol durch Überführung in feste Verbindungen zur Wägung bringt. Diese Methoden sind aber sehr umständlich und bei der Untersuchung relativ fuselarmer Weingeiste wenig brauchbar. Die Jorissen'sche Fuselprobe ist zwar leicht ausführbar und scharf, doch zeigt sie, nach Förster, nicht den Amylalkohol, sondern das darin enthaltene Furfurol an, welches letztere nur einen kleinen Bruchteil der Beimengungen des Amylalkohols bildet; es ist daher diese Reaktion für den Nachweis geringer Mengen Fuselöls nicht ausreichend scharf. Der besondere Vorzug der von Udránszky'schen Reaktion auf Fuselöl im Weingeist beruht ebensowohl auf der leichten Ausführbarkeit, wie auf der großen Schärfe und Empfindlichkeit. (Zeitschr. f. physiol. Chemie XIII, 3.)

Über die Bildung von flüchtigen Fettsäuren bei der ammoniakalischen Harngärung. Von Prof. E. Salkowski. Verfasser wurde
durch den an einem gefaulten Harn unverkennbaren Geruch nach
flüchtigen Fettsäuren, welcher besonders deutlich nach Zusatz von
Schwefelsäure hervortrat, veranlafst, eine Anzahl vergleichender Versuche über den Gehalt von frischem und ammoniakalisch gärendem
Harn an flüchtigen Fettsäuren anzustellen, welche die Thatsche feststellten, daß der normale, in ammoniakalische Gärung geratene Harn
einen nicht ganz unbeträchtlichen Gehalt an flüchtigen Fettsäuren aufweist. — Eine andere Quelle für die flüchtigen Fettsäuren als die
Kohlehydrate hat sich nach den weiteren Untersuchungen des Verfassers nicht ergeben. (Zeitschr. f. physiol. Chemie XIII, 3.)

Über das Theophyllin, einen neuen Bestandteil des Thees. Von A. Kossel. Verfasser fand in einer größeren Menge eines Extraktes, welches er, aus der Fabrik von Dr. Fr. Witte in Rostock herstammend, durch Ausziehen von Theeblättern mit Alkohol gewonnen und aus welchem der größte Teil des Caffeins durch Krystallisation entfernt war, eine bisher unbekannte Base vor, für welche er den Namen Theophyllin vor-

Die Darstellung des Theophyllins geschah in folgender Weise: Das mit Wasser verdünnte Thee-Extrakt wurde zunächst durch Zusatz von Schwefelsäure von einer harzigen Substanz befreit, welche sich als klebrige Masse aus der sauren Flüssigkeit ausschied; der Niederschlag nach längerem Stehen abfiltriert, das Filtrat mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt und sodann mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt. Nach 24 Stunden wurde dieser Niederschlag abfiltriert und mit ammoniakalischer Silberlösung digeriert. Die beim Erkalten sich abscheidenden Silberdoppelsalze des Adenins und Hypoxanthins wurden durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt und diese mit Ammoniak übersättigt. Es bildete sich nun ein dunkelbrauner flockiger Niederschlag, welcher aus der Silberverbindung des Xanthins und des Theophyllins bestand. Dieser Niederschlag wurde, nachdem er abfiltriert, mit Wasser aufgeschwemmt und die Flüssigkeit mit Salpetersäure angesäuert war (zur Gewinnung eines kompakteren Niederschlages), mit Schwefelwasserstoff behandelt; der Niederschlag von Schwefelsilber getrennt, das Filtrat aber eingedampft und mehrere Stunden hingestellt. Zunächst schied sich eine geringe Menge einer amorphen oder undeutlich

krystallinischen braunen Masse ab, die den Reaktionen nach sich als Xanthin erwies. Nach weiterem Eindampfen krystallisierten braun gefärbte Nadeln heraus, zuweilen auch säulenförmige Krystalle, die aus freiem Theophyllin bestanden. Die Mutterlauge enthielt noch beträchtliche Mengen der Base, die in folgender Weise gewonnen wurden: Die Mutterlauge wurde mit salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt, wobei in saurer Lösung ein unbeträchtlicher, sehr dunkler Niederschlag entstand, welcher abfiltriert und verworfen wurde. Das Filtrat wurde nun mit kohlensaurem Natron versetzt, bis die Reaktion nur noch schwach sauer war, und dann bei sehr schwach saurer Reaktion abwechselnd Quecksilberoxydnitrat und Natriumcarbonat hinzugefügt, so lange noch ein reiner Niederschlag entstand. Die auf diese Weise ausgefällte Quecksilberverbindung der neuen Base wurde gut ausgewaschen, in Wasser zerteilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt; beim Eindampfen der vom Schwefelquecksilber befreiten Flüssigkeit schied sich eine zweite fast farblose Portion des Theophyllins ab. Ein dritter Teil desselben, welcher der Fällung mit Quecksilbernitrat entgangen war und sich noch in der Lösung befand, konnte durch Fällung mit Silbernitrat aus schwach ammoniakalischer Lösung gewonnen werden. Die Krystalle des Theophyllins wurden durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigt. Die Analyse der bei 110° getrockneten Base führte zu der Aufstellung folgender Formel: C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Die Zusammensetzung des Theophyllins stimmt nach diesen Analysen mit derjenigen des Theobromins und des Paraxanthins überein. Das erstere ist bekanntlich in den Kakaobohnen und den Kolanüssen enthalten, das letztere wurde von Thudichum und von Salomon im menschlichen Harn aufgefunden. Das Theophyllin ist mit keiner von beiden Substanzen identisch. (Zeitschr. f. physiol. Chemie XIII, 3.)

Zur Biologie der normalen Milchkotbakterien. Zweite Mitteilung von Dr. Adolf Baginsky. Im Anschluss an unser früheres Referat (siehe S. 128 und 129 in dieser Zeitschrift dieses Jahres) berichten wir über die weiteren Versuche des Verfassers, welche sich auf die zweite in normalen Milchfäces konstant vorkommende Bakterienform, das Bacterium coli commune, erstreckte. Dieses Bakterium soll, nach den Mitteilungen Escherich's, eine spezifische Gärwirkung auf Milchzucker nicht äußern, dagegen, und zwar selbst in der Anaërobiose, Traubenzuckerlösungen vergären, jedoch sollen seine gärungserregenden Eigenschaften hinter denen des Bacterium lactis (Bacterium aceticum) zurückbleiben. Durch die Versuche des Verfassers werden als Produkte der Vergärung des Milchzuckers unter Einwirkung des Kolonbakteriums mit Sicherheit Essigsäure, Ameisensäure und Milchsäure erwiesen. Ein wesentlicher Unterschied der Wirkungsweise der beiden Bakterienformen gegenüber den Kohlenhydraten und speziell gegenüber dem in der Milch vorhandenen Milchzucker scheint nur darin zu liegen, daß das Bacterium lactis (Bacterium aceticum) vorzugsweise Essigsäure bildet, während das Bacterium coli neben der Essigsäure erhebliche Mengen von Milchsäure und Ameisensäure bei der Vergärung entstehen läßt. Auch scheinen bei der Einwirkung des letzteren geringe Mengen anderer Fettsäuren, wie Propionsäure und Buttersäure, zu entstehen. (Zeitschr. f. physiol. Chemie  $XIII, \hat{4}.)$ 

#### Vom Auslande.

Ergosterin, ein neuer Bestandteil des Mutterkorns. C. Tanret hat aus dem Mutterkorn eine dem Cholesterin sehr ähnliche, aber durch ihre chemische Zusammensetzung von letzterem verschiedene, krystallisierte Substanz dargestellt und mit dem Namen Ergosterin bezeichnet.

Zur Gewinnung derselben wird das Mutterkorn mit Alkohol extrahiert. der alkoholische Auszug verdunstet und der Rückstand mit Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Athers bleibt eine feine Krystalle enthaltende ölige Masse zurück, aus der die Krystalle abgesondert und

durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden.

Ausbeute etwa 0,2 pro 1000. Die Krystalle enthalten Krystallwasser und verlieren dasselbe bei etwa 1100; die chemische Formel derselben wird zu  $C_{26}H_{40}O + H_2O$  angegeben. Das Ergosterin ist in Wasser fast unlöslich; es löst sich in 500 Teilen kaltem, in 32 Teilen kochendem Alkohol (96 proz.); in 80 Teilen Äther und in 45 Teilen Chloroform. Schmelzpunkt bei 154°; Siedepunkt bei 2 cm Druck bei 185°.

An der Luft oxydieren sich die Krystalle langsam, sie färben sich und verbreiten dann einen angenehmen Geruch; bei circa 1000 geht diese Oxydation sehr rasch vor sich. Wie das Cholesterin, besitzt auch das Ergosterin die Eigenschaften eines einwertigen Alkohols. Verfasser hat

die Ester desselben dargestellt und analysiert.

Der Essigsäureester  $C_{08}H_{40}O_2 = C_{26}H_{40}O_2 + C_0H_4O_2 - H_2O$  scheidet sich beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung als perlmutterglänzende Schuppen ab; dieselben sind in Wasser völlig unlöslich, in Alkohol schwer, in Äther leichter löslich (in 27 Teilen); bei 1690 beginnen sie unter Zersetzung zu schmelzen.

Der Ameisensäureester  $C_{27}H_{40}O_2 = C_{20}H_{40}O + CH_2O_2 - H_2O$ scheidet sich ebenfalls in Form von Schuppen aus der ätherischen Lösung ab: sie lösen sich in 26 Teilen kaltem und in 11 Teilen kochendem Ather. Schmelzpunkt bei 154°.

Der Buttersäureester  $C_{30}H_{46}O_2 = C_{26}H_{40}O + C_4H_8O_2 - H_2O$  ist sehr leicht löslich in Äther und wird aus der ätherischen Lösung durch Alkohol als nadelförmige Krystalle ausgefällt; bei 950 beginnen sie unter Zersetzung zu schmelzen. Mit Salpetersäure, Salzsäure und Eisenchlorid gibt das Ergosterin dieselben Reaktionen wie das Cholesterin, gegen Schwefelsäure und Chloroform zeigt es jedoch ein anderes Verhalten. Konzentrierte Schwefelsäure löst Cholesterin unter Braunfärbung nur unvollständig; Chloroform entzieht diesem Gemisch den größten Teil dieses gefärbten Produktes und färbt sich dadurch orangegelb und beim Verdunsten schliefslich rot und violett. Ergosterin wird von der Säure vollständig gelöst, wird diese Lösung mit Chloroform geschüttelt, so bleibt letzteres fast farblos und hinterläßt beim Verdunsten nur Spuren eines violett gefärbten Rückstandes bei Anwendung beträchilicher Mengen von Substanz, (Journ. de Pharm, et de Chim. T. XIX, 1889, p. 225.)

Über das krystallisierte wirksame Prinzip der Samen von Strophanthus glaber, Gabon, von Arnaud. Verfasser hat vor einiger Zeit zwei krystallisierte Körper beschrieben, deren Formeln aus ihren Elementaranalysen und ihren Baryumsalzen festgestellt wurden: das Ouabain C30H46O12 und das Strophanthin C31H46O12. Die übereinstimmenden Eigenschaften beider Körper, sowie deren ännliche physiologischen Wirkungen finden ihre Erklärung aus ihrer Abstammung von zwei einander nahestehenden Apocyneen; das Ouabaïne aus dem Holze von Acokanthera ouabaïo und das Strophanthin aus den Samen von Strophanthus Combé.

Hardy und Gallois haben aus Strophanthus glaber einen krystallierten Körper erhalten, konnten aber dessen Eigenschaften aus Mangel an Material nicht näher feststellen; Arnaud hat das Studium dieses Körpers, der zu Pfeilgift Verwendung findet, wieder aufgenommen. Die zerstoßenen Samen wurden durch starkes Pressen zwischen ungeleimtem Papier von dem größten Teile ihres Ölgehaltes befreit, fein gepulvert

und mit 70 proz. Alkohol unter Zusatz von etwas Calciumcarbonat mehrere Tage hindurch bei einer 60 ° nicht überschreitenden Temperatur maceriert. Der Auszug wurde im Vakuum bis zur Syrupdicke verdunstet, dieser Rückstand in Wasser von 50 ° gelöst, filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Es wurde so eine wenig gefärbte krystallinische Masse erhalten, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren in Wasser leicht gereinigt werden konnte. Die Ausbeute an Krystallen war beträchtlich und betrug 4,7 Proz. vom Gewichte der angewandten Samen.

Die erhaltenen Krystalle stellen äufserst kleine, durchsichtige, rechteckige Blättchen dar; bei langsam verlaufender Krystallisation sind die Krystalle dicker und undurchsichtig. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 185°; sie sind in 150 Teilen Wasser von 8° C. löslich. Eine wässerige Lösung

der Krystalle dreht die Polarisationsebene nach links.

In ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung stimmen sie mit dem von Arnaud aus Acokanthera ouabaïo dargestellten Ouabaïn überein und besitzen somit nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$  die Formel  $C_{30}H_{46}O_{12}$ .  $H_2O$ . (Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 245.)

Die Anwendung von Theïn in Form von subcutanen Injektionen empfiehlt Dr. F. J. Mays bei chronischen Nervenschmerzen und Rheumatismus. Er verordnet das Theïn in Dosen von 0,02 bis 0,06 g und bedient sich folgender Vorschrift:

Aq. destill. . . . . . . . . . . 30,0. 0,36 g dieser Lösung entsprechen 0,03 g Thein. (Les Nouv. Rem. durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 113.)

Siein neues Bandwurmmittel "Moussena" von M. Thiel. Moussena ist ein in Abessynien wachsender, zur Familie der Leguminosen gehöriger Baum, der von Baillon als Acacia anthelmintica bezeichnet wird. Thiel hat in der Rinde dieses Baumes eine Substanz aufgefunden und mit dem Namen Moussenin bezeichnet, die in ihren chemischen Eigenschaften dem Saponin nahe kommt. Die gepulverte Rinde wird in Dosen von 40 bis 60 g, allein oder mit Honig oder Milch gemischt, verabreicht und soll wirksamer sein und angenehmer schmecken als Kousso. Die Abessynier mischen dieses Pulver mit Mehl und backen Brot daraus, welches mit Butter oder Honig morgens 3 Stunden vor der Mahlzeit genossen wird. Am anderen Tag geht dann gewöhnlich der Bandwurm in Stücken ab. Anstatt des Pulvers kann auch ein Aufgufs von 30 g der Rinde verabreicht werden. (Journ. de méd. de Paris durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 67.)

Zusammensetzung der Hydrate des Schwefelwasserstoffs und des Chlormethyls. Mit Hilfe eines sinnreich zusammengesetzten Apparates gelang es de Forcrand und Villard, die Hydrate als vollständig trockene Krystalle zu erhalten. Aus ihren Untersuchungen ergaben sich als Formeln für das Hydrat des Chlormethyls: CH<sub>3</sub>Cl + 9H<sub>2</sub>O und für das Hydrat des Schwefelwasserstoffs: H<sub>2</sub>S + 7H<sub>2</sub>O. (Compt. rend. 1888 T. 106, p. 1402, durch Bull. de la Soc. chim. 1889 No. 1, p. 39.)

Über Oxydation des Zinns teilt Léo Vignon weitere Beobachtungen mit. Die Eigenschaft des aus neutralen Zinnehlorür- oder Zinnehloridlösungen durch Zink niedergeschlagenen Zinns, sich leicht zu oxydieren, dessen Entzündlichkeit beim Erhitzen an der Luft, sowie dessen Schwerresp. Unschmelzbarkeit wurde schon in einem früheren Referate besprochen.

Verfasser hat sich weiter mit diesem oxydierten Zinn beschäftigt. Wässerige Lösungen von Chlorzink wirken nicht auf dasselbe ein; wird aber eine Mischung dieses Zinns mit etwas festem Chlorzink auf 250° erhitzt, so erhält man ein glänzendes Metallkorn von Zinn und eine braune Schlacke. Letztere löst sich in Wasser unter Zurücklassung eines weißen Niederschlags. Die nach Verlauf einer Stunde abfiltrierte wässerige Lösung enthält kein Zinn. Der weiße Niederschlag löst sich in salzsäurehaltigem Wasser und enthält Zinn als Zinnchlorür. Das geschmolzene Chlorzink hat somit das Zinnoxydul obigen Zinns aufgelöst und letzteres wieder in normales schmelzbares Zinn verwandelt.

Auch Salmiak gibt beim Erhitzen mit dem unschmelzbaren, Zinnoxydul enthaltenden Zinn ein Metallkorn unter Bildung von Zinnchlorür und Entwickelung von Ammoniak und Wasserdämpfen. Wird eine Mischung des oxydierten Zinns mit gewöhnlichem Harz bei Luftzutritt erhitzt, so erhält man in dem geschmolzenen Harz ebenfalls ein glänzendes Metallkorn. Wird nach dem Erkalten das Harz in einem Überschufs von Benzin aufgelöst und das Ganze auf ein Filter gebracht, so bleibt auf dem Filter aufser dem Zinnkorn noch ein Niederschlag von metallisch glänzenden, aus reinem Zinn bestehenden Krystallen. Das geschmolzene Harz reduziert somit das Zinnoxydul zu metallischem Zinn. (Ac. de sc. 108, p. 96, 1889, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 244.)

Einige Verbindungen des Yttriums wurden von A. Duboin dar-

gestellt.

Yttriumsilicat wurde erhalten durch zweistündiges Erhitzen von 3 Teilen reiner Yttererde, 1 Teil reiner Kieselerde mit 30 Teilen Chlorcalcium. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in Wasser gelöst und daraus  $\mathrm{SiO}_2\mathrm{Y}_2\mathrm{O}_3$  in monoklinen Krystallen analog dem natürlichen Gadolinit erhalten.

Krystallisiertes Yttriumoxyd durch Schmelzen des aus dem

oxalsauren Salze dargestellten amorphen Oxyds mit Chlorcalcium.

Wasserfreies krystallisiertes Yttriumchlorid wurde durch Einwirkung eines Gemenges von Chlor und Kohlenoxyd auf Yttererde erhalten; es ist leicht schmelzbar und flüchtig. In Wasser ist es leicht löslich und gibt das Hydrat Y<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, 12H<sub>2</sub>O. Das Bromid wurde

analog wie das Chlorid dargestellt.

Natrium-Yttriumsulfid, Na<sub>2</sub>S,Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, wurde durch Einwirkung eines Schwefelwasserstoffstromes auf ein auf 1000° erhitztes Gemenge von Yttriumchlorid und Natriumchlorid als durchscheinende grünlich gefärbte Blättchen erhalten, die weder durch kaltes noch heißes Wasser zersetzt werden. (Compt. rend. 1888, T. 107, p. 99 u. 243, durch Bull. de la Soc. chim. 1889 No. 1, p. 43.)

Anwendung von Wasserstoffhyperoxydlösung zur Bestimmung der Metalle der Eisengruppe, von Adolphe Carnot. Das Wasserstoffsuperoxyd wirkt auf die Lösungen der verschiedenen Metalle der Eisengruppe bald oxydierend, bald reduzierend ein; Verfasser benutzt dieses Verhalten zur Bestimmung dieser Metalle. Die Chromsäure wird durch Wasserstoffsuperoxyd zu Chromoxyd reduziert; die Titration der Chromate geschieht aus schwach salzsauren oder schwefelsauren Lösungen, die in 50 ccm nicht mehr als 0,2 bis 0,3 g Chromsäure enthalten sollen, vermittelst eines 5- bis 20 fach verdünnten, gegen Kaliumdiehromat eingestellten Wasserstoffsuperoxyds. Letzteres wird aus einer Bürette eingetröpfelt, wodurch jeweils eine vorübergehende Blaufärbung eintritt; sobald der letzte Tropfen diese Färbung nicht mehr hervorruft, ist die Titration beendigt.

Umgekehrt kann das Wasserstoffsuperoxyd dazu dienen, Chromoxyd aus heißer alkalischer, am besten ammoniakalischer, Lösung zu Chrom-

säure zu oxydieren, letztere kann dann mit Wasserstoffsuperoxyd, wie oben angegeben, oder mit einem anderen Reduktionsmittel volumetrisch bestimmt werden.

Mangan wird ähnlich wie Chrom in saurer Lösung reduziert zu Manganoxydul und aus seinen Oxydulsalzen durch Kochen mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd vollständig als Mn<sub>6</sub>O<sub>11</sub> (oder 5MnO<sub>2</sub>, MnO) niedergeschlagen und hieraus das Mangan bestimmt. (Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 167.)

L. F. Nilson und O. Pettersson haben drei Chloride des In-

diums dargestellt.

Indiumtrichlorid, InCl<sub>3</sub>, wurde erhalten durch Einwirkung von Chlor auf metallisches Indium oder durch Erhitzen des Bichlorids im Chlorgas.

Seine Dampfdichte ist normal bei 606 bis 8500 und entspricht der

Formel InCl3.

Indiumbichlorid, InCl<sub>2</sub>, wird durch Erhitzen von gasförmigem Chlorwasserstoff mit metallischem Indium als bernsteingelbe Flüssigkeit erhalten, die zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Durch Wasser wird es in Indiumtrichlorid und Indium zerlegt. Seine Dampfdichte ist

bei hoher Temperatur normal.

Indiummonochlorid, Incl. Wird metallisches Indium im Überschuss vorsichtig in gasförmigem Chlorwasserstoff erwärmt, so bildet sich Incl als dunkelrote Flüssigkeit. Auch durch Erhitzen des Bichlorids mit metallischem Indium kann es erhalten werden. Die Dampfdichte entspricht der Formel Incl. (Compt. rend. 1888, T. 109, p. 500, durch Bullet. de la Soc. chim. 1889, No. 1, p. 43.)

Legierungen von Kupfer mit Antimon oder Zinn. E. J. Ball hat die von Kamensky beobachteten Veränderungen der elektrischen Widerstände in Legierungen von Kupfer und Antimon durch eine große Anzahl von Versuchen bestätigt. Auch er fand ein Widerstandsmaximum für die Legierung von der Zusammensetzung Cu<sub>2</sub>Sb: ein Minimum für Cu<sub>4</sub>Sb und ist von dem Vorhandensein dieser Verbindungen überzeugt. Verfasser hat außerdem den Einfluß studiert, der durch Zusatz von Blei zu den Legierungen von Kupfer und Antimon ausgeübt wird, und fand, daß das Blei dabei nur eine rein physikalische Rolle spielt.

Ähnliche Erscheinungen wurden vom Verfasser auch bei Legierungen von Kupfer mit Zinn beobachtet und damit die Versuche Laurie's bestätigt. Ausführliche Angaben über die physikalischen Eigenschaften aller dieser Legierungen finden sich in der Originalarbeit, worauf hiermit verwiesen wird. (Soc. chim. de Paris, Nov. 1888, durch Journ. de Pharm.

et de chim. T. XIX, p. 78.)

Über die Konstitution der Legierungen des Kupfers mit Zink oder Zinn. A. P. Laurie hat mit einem galvanischen Element, bei dem als angreifbarer Pol eine Platte aus einer Legierung von Kupfer und Zink oder Zinn diente, die elektromotorischen Kräfte gemessen. Wenn diese Legierungen nur einfache Gemenge sind, so müssen die elektromotorischen Kräfte des Zinks oder Zinns gefunden werden; sind aber die Metalle in der Legierung zu einer Verbindung vereinigt, so wird eine geringere elektromotorische Kraft gefunden. Mit Legierungen von stufenweise wechselnder Zusammensetzung kann eine entschiedene Veränderung der elektromotorischen Kraft beobachtet werden, sobald eine bestimmte, einer chemischen Verbindung entsprechende Zusammensetzung erreicht ist. Der Verfasser spricht sich somit für das Vorhandensein bestimmter Verbindungen von CuZn<sub>2</sub> und Cu<sub>3</sub>Sn aus. (Soc. chim. de Paris, Nov. 1888, durch Journ. de Pharm. et de chim. T. XIX, 1889, p. 78.)

Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Thone; Bildung von Kohlenoxysulfid. Armand Gautier empfiehlt zur raschen und bequemen Darstellung von Kohlenoxysulfid folgendes Verfahren: Ein großes Porzellanrohr wird sorgfältig mit kalziniertem, bei beginnender Rotglut getrocknetem Kaolin gefüllt und in einem passenden Ofen zur Hellrotglut erhitzt. Die Luft wird zunächst durch einen Kohlensäurestrom ausgetrieben und dann ein Strom von trockenem Schwefelkohlenstoffdampf durch das Rohr geleitet. Es entweicht dann ein Gasgemisch, welches neben Spuren von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure 60 bis 64 Proz. Kohlenoxysulfid und 35 bis 39 Proz. Kohlenoxyd enthält. Um das Gas zu reinigen, wird es der Reihe nach durch Eiswasser, Kalilauge, Kupferchlorür, 12 proz. alkoholisches Anilin und durch mit Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke geleitet. Nachdem das Gas rasch den ganzen Apparat passiert hat, kann es noch kleine Mengen von Kohlenoxyd, Alkohol und Feuchtigkeit enthalten, es wird hiervon über Quecksilber durch Kupferchlorür und trockenes Ätzkali und schliefslich durch etwas Schwefelsäure von noch anhaftender Feuchtigkeit befreit.

Das reine Kohlenoxysulfid besitzt einen schwach lauchartigen, ätherischen Geruch, es wird von Natronlauge langsam absorbiert, unter Abscheidung von schwach gelb gefärbten, nadel- und tafelförmigen Krystallen; dieselben bestehen aus Natriumthiocarbonat, die durch Wasser teilweise zerlegt werden nach der Formel: 2 CSO<sub>2</sub>NaH + H<sub>2</sub>O

 $= CO_2NaH + NaHS + CO_2 + H_2S.$ 

Der zur Darstellung des Kohlenoxysulfids angewandte Kaolin wird zum Teil in Siliciumsulfid, welches sich an der Ausflußsstelle in glänzenden weißen Nadeln abscheidet, verwandelt, teils geht es in eine bleifarbene, von vielen schief abgeschnittenen Rauten durchsetzte Masse über, die an feuchter Luft Schwefelwasserstoff abgibt und ein Aluminiumsulfosilikat zu enthalten scheint. (Ac. d. sc. 107, 911, 1888, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 122.)

Darstellung von phosphorescierendem Calcium- und Strontiumsulfid von Edmond Becquerel. Durch Calcination von reinem Calciumcarbonat und Schwefel erhält man ein Calciumsulfid, welches nur in geringem Grade phosphorescierende Eigenschaften besitzt, dagegen wird ein lebhaft mit grünem Licht fluorescierendes Calciumsulfid erhalten, wenn dem Calciumcarbonat vor der Calcination Spuren von Natriumcarbonat oder Natriumchlorid zugesetzt werden. Ein Zusatz eines Mangan- oder Wismutsalzes anstatt des Natriumsalzes gibt ebenfalls nur schwach oder gar nicht fluorescierende Sulfide, während ein Zusatz von <sup>1</sup>/<sub>2</sub> bis 1 Proz. Natriumcarbonat zu mangan - resp. wismuthaltigem Calciumcarbonat glänzend gelb - resp. blaufluorescierende Sulfide liefert. Lithiumsalze wirken ähnlich wie die Natriumsalze, während Kaliumsalze wenig oder gar nicht phosphorescierende Massen liefern. Durch einfache Calcination von Austerschalen oder anderen Muscheln werden oft lebhaft rot fluorescierende Massen erhalten. Durch Calcination von Calciumcarbonat, welches 1/1000 Rubidiumcarbonat und höchstens 1/2000 Soda enthält, mit Schwefel konnte eine Masse erhalten werden, die in der Mitte dieselbe feuerrote Färbung zeigte, während einzelne mit dem Schmelztiegel in Berürung gewesene Teile grünes Licht ausstrahlten. Eine zweite Calcination brachte die rote Färbung zum Verschwinden und das Präparat strahlte nur noch grünes Licht aus.

Das Strontiumsulfid zeigt ähnliche Eigenschaften wie das Calciumsulfid. Wird das Strontiumcarbonat ohne Anwendung von Soda durch reines Ammoniumcarbonat abgeschieden und sehr lange ausgewaschen, dann liefert es nach dem Calcinieren mit Schwefel ein nur schwach grünlich-blau fluorescierendes Sulfid. Ein Zusatz von etwas Soda oder noch besser von 2 Proz. Lithiumcarbonat liefert dagegen ein leuchtend

grün fluorescierendes Präparat.

Zu den Substanzen, die die Wirkung des Strontiumsulfids beeinflussen, gehört auch noch das Antimonsulfid. Ein Zusatz von Rubidiumcarbonat liefert nur grün phosphorescierende Massen. (Ac. de sc. C. VII, 892, 1888, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 118.)

Einflus des Lichtes auf Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Sauerstoff. Von A. Richardson. Backelandt und Mac Leod haben beobachtet, dass eine wässerige Lösung von Chlorwasserstoff in Berührung mit freiem Sauerstoff und unter dem Einflus des Sonnenlichtes Chlor entwickelt. Verfasser hat nun eine Reihe von Versuchen mit Gemengen der gasförmigen Wasserstoffsäuren und Sauerstoff in feuchtem und absolut trockenem Zustande angestellt und folgendes gefunden:

- I. Chlorwasserstoffsäure. Das feuchte Gas, mit wechselnden Mengen Sauerstoff gemischt, entwickelt unter dem Einfluß des Sonnenlichtes Chlor; die Menge des Chlors ist um so größer, je mehr überschüssiger Sauerstoff zugegen ist. Es ist wahrscheinlich, daße ein Teil dieses wirksamen Chlors als unterchlorige Säure zugegen ist. Ist das Gasgemisch vollständig trocken (bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid), so findet selbst während eines Zeitraumes von 60 Tagen keine Einwirkung statt.
- II. Bromwasserstoffsäure wird analog zerlegt, bei trockenen Gasgemengen ebenfalls keine Einwirkung.
- III. Jodwasserstoffsäure. Vorgang analog wie bei HCl und HBr. Aber auch bei ganz trockenen Gasgemengen findet eine Abscheidung von Jod statt.
- IV. Einwirkung des Lichts auf Brom- und Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von feuchtem roten Phosphor. Verfasser hat beobachtet, daß sich aus einem Apparat, in dem Bromwasserstoffsäure aus Brom und feuchtem roten Phosphor dargestellt wurde, selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff entwickelte, sobald derselbe den Sonnenstrahlen ausgesetzt wurde. Zur Erklärung dieses Vorganges wird folgender Versuch beschrieben: Gasförmige Bromwassertoffsäure wird in Berührung mit feuchtem, rotem Phosphor 24 Stunden dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt, nach Verlauf dieser Zeit sind dann die Wandungen des Gefäßes mit einem weißen, aus kubischen Krystallen bestehenden Sublimat von Bromphosphonium bedeckt. Der Vorgang verläuft nach der Gleichung:  $P_2 + 3H_2O + HBr = PH_4Br + P(OH)_3$ . Bei Jodwasserstoffsäure ist der Vorgang derselbe, es wird  $PH_4J$  gebildet.

Auch die konzentrierten wässerigen Löungen von Brom- und Jodwasserstoffsäure scheiden bei Gegenwart von Phosphor und unter Einwirkung der Sonnenstrahlen eine reichliche Menze Brom- resp. Jodphosphonium ab. (Soc. chim., Nov. 1888, durch Journ. de Pharm. et de Chim.

T. XIX, 1889, p. 77.)

Zur Demonstration der volumetrischen Beziehungen zwischen Ozon und gewöhnlichem Sauerstoff empfehlen W. A. Shenstone und

J. T. Cundall folgenden Versuch:

In einen nach Art eines Luftthermometers eingerichteten Glasbehälter wird ein kleines, dünnwandiges Fläschehen mit Terpentinöl gebracht, hierauf wird der Behälter mit Sauerstoff gefüllt und ein elektrischer Strom durch das Gas geleitet. Es wird dadurch eine gewisse Menge Sauerstoff in Ozon verwandelt, wodurch eine Verminderung des Gasvolumens eintritt, die an dem Apparat abgelesen werden kann.

Das mit Terpentinöl gefüllte Fläschchen wird nun durch Schütteln zerbrochen, das Terpentinöl kommt mit dem Ozon in Berührung und absorbiert dasselbe vollständig: es tritt dadurch eine nochmalige Verminderung des Gasvolumens ein, die genau doppelt so groß ist als die vorhergehende. (Soc. chim. de Paris, Nov. 1888. durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 80.)

Bei der Bestimmung des Zuckers vermittelst Fehling'scher Lösung ist die Abscheidung des Kupferoxyduls von störendem Einflufs; besonders gegen das Ende der Operation bewirkt dieselbe Stofsen in der Flüssigkeit, so daß bei einer unter dem Siedepunkte der Flüssigkeit gelegenen Temperatur gearbeitet werden muß, und außerdem verzögert die Verteilung des Niederschlags in der Flüssigkeit die Erkennung der vollständigen Entfärbung. Um diesen Übelständen abzuhelfen, empfiehlt H. Causse einen Zusatz von Ferrocyankalium zur kalischen Kupferlösung. Das Ferrocyankalium wirkt weder in der Kälte noch beim Kochen auf die Fehling'sche Lösung ein. Wird zu der zum Sieden erhitzten und mit Ferrocyankalium versetzten Fehling schen Lösung tropfenweise eine Zuckerlösung zugesetzt, so bewirkt jeder Tropfen eine Abscheidung von Kupferoxydul; dieselbe verschwindet jedoch sofort wieder, während gleichzeitig die Färbung schwächer wird und schliefslich ganz verschwindet. Steht die Menge des Ferrocyankaliums in einem passenden Verhältnis zur Menge des abgeschiedenen Kupferoxyduls, so erhält man ohne jede Spur eines Niederschlags eine völlig farblose Flüssigkeit. Zu seinen Versuchen bediente sich der Verfasser einer nach der Vorschrift von Méhu bereiteten Fehling'schen Lösung. 10 ccm derselben werden mit 20 ccm destilliertem Wasser verdünnt, 4 ccm einer Ferrocyankaliumlösung von 1:20 zugesetzt, zum Sieden erhitzt und tropfenweise eine Zuckerlösung von bekanntem Gehalt zugefügt, bis die blaue Farbe verschwunden ist; man erhält auf diese Weise das Titer der Fehling schen Lösung. Wird die Flüssigkeit vom Feuer entfernt, so bräunt sie sich und es scheiden sich farblose Krystalle ab. (Bull. et de la Soc. chim. T. L. p. 625, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX. 1889, p. 171.)

Einwirkung einer niederen Temperatur auf Carbollösungen. Werden 5 Proz. Lösungen von Carbolsäure auf  $+4^{\,0}$  abgekühlt, so werden sie trübe und es scheidet sich Carbolsäure in Tropfen aus. In Frankreich werden vielfach solchen Lösungen 10 Proz. Spiritus zugesetzt, aber auch diese Lösungen werden bei  $+2^{\,0}$  trübe und bei  $0^{\,0}$  scheiden sich Carbolsäuretropfen ab. Auch ein Zusatz von mehr Spiritus beseitigt diesen Übelstand nicht, dagegen ein von E.m. Houssaye vorgeschlagener Zusatz von 5 Proz. Glycerin. Eine Lösung von 50,0 Carbolsäure in 50,0 Glycerin und Aqua q. s. ad 1000 ccm bleibt bei  $0^{\,0}$  klar; bei  $-4^{\,0}$  oder  $-5^{\,0}$  gefriert die Lösung, ohne trübe zu werden und wird bei  $-2^{\,0}$  wieder flüssig. (Journ. de Pharm, et de Chim. T. XIX. 1889, p. 236.)

Zur Fabrikation von Jodoform geben H. Suilliot und H. Raynaud folgende Vorschrift: Zu einer Auflösung von 50 Teilen Jodkalium. 6 Teilen Aceton und 2 Teilen Ätznatron in 1- bis 2000 Teilen Wasser wird unter Umrühren tropfenweise eine verdünnte Natriumhypochloridlösung zugesetzt, bis kein Niederschlag von Jodoform mehr entsteht. Die Ausbeute entspricht annähernd der theoretischen Berechnung. Die vollständige Ausfällung des Jods wird durch die Gegenwart selbst großer Mengen der verschiedenen neutralen Alkalisalze nicht beeinträchtigt. Für den Verlauf des Prozesses geben die Verfasser die Gleichungen:

KJ + KClO = KJO + KCl,  $(CH_3)_2CO + 3KJO = CHJ_3 + C_2H_3KO_2 + 2KOH$ , Die Verfasser stellen schon seit 6 Monaten nach diesem Verfahren Jodoform fabrikmäßig direkt aus der Kelpasche dar. Die Asche wird ausgelaugt und die in der Lauge anwesenden Sulfure und Sulfite entfernt; dann wird der Jodgehalt der Lauge bestimmt, eine äquivalente Menge Aceton zugesetzt und unter Umrühren so lange Natriumhypochloridiösung zugesetzt, bis kein Jodoformniederschlag mehr entsteht. Die Salzlösung wird durch Dekantieren vom Jodoform getrennt, sie enthält nur noch Spuren von Jod und wird auf Kalisalze verarbeitet. (Bull. et de la Soc. chim. 1889, No. 1, p. 3.)

Umwandlung von Terpilen in ein Menthen. G. Bouchardat und J. Lafont ließen bei einer Temperatur von  $100^{\rm o}$  auf 1 Teil Terpin  $C_{10}H_{16},\ 2H_2O$  20 Teile bei  $0^{\rm o}$  gesättigte Jodwassersäure 15 Stunden lang einwirken. Es bildete sich krystallisiertes Terpilendijodhydrat  $C_{10}H_{16},\ 2HJ$  (identisch mit Terpentinöldijodhydrat); bei zunehmender Temperatur verflüssigte sich die Masse, es wurde ein ölartiges Produkt abgeschieden und Jod in Freiheit gesetzt. Der Prozeß verläuft wesentlich nach der Gleichung  $C_{10}H_{10},\ 2HJ+HJ=C_{10}H_{18}HJ+J_2.$ 

Um das abgeschiedene Jod sowie die überschüssige Jodwasserstoffsäure zu entfernen, wurde die ölige Schicht mit einer alkoholischen Kaliumacetatlösung behandelt und schliefslich mit Wasser zerlegt, wodurch ein aromatisches Öl abgeschieden wurde, welches bei der Destillation in zwei Produkte zerfiel: in Diterpilen C<sub>40</sub>II<sub>32</sub>, dessen Siedepunkt bei einem Druck von nur 3 cm Quecksilber zwischen 210 und 225 o lag und in ein Menthen C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> vom Siedepunkt 167 bis 170° bei normalem Druck. Dieses Menthen hat bei 00 die Dichte 0,837; mit HCl verbindet es sich nur sehr langsam und unterscheidet sich dadurch von dem ihm nahestehenden Terpilen C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, welches sich unmittelbar in der Kälte mit 2 Mol. HCl zu festem bei etwa 50° schmelzendem Terpilendichlorhydrat C10H16, 2HCl verbindet. Das Menthen verbindet sich jedoch nur mit 1 Mol. HCl, wenn es bei 100° 10 Stunden lang mit bei 0° gesättigter Salzsäure behandelt wird. Das Monochlorhydrat C10H19Cl ist eine ölige angenehm riechende Flüssigkeit, die selbst bei - 60° noch nicht fest wird. Es ist leichter als Wasser und destilliert unter 3 cm Druck bei 105 bis 1100 unverändert über: bei normalem Druck kann es nicht unzersetzt destilliert werden. Durch Alkalien wird es zerlegt und wieder in C10H18 zurückverwandelt. In allen seinen Eigenschaften stimmt das Menthenmonochlorhydrat mit Oppenheim's Menthylchlorid überein; obiges Menthen scheint somit mit Oppenheim's Menthen isomer oder identisch zu sein. (Journ, de Pharm, et de Chim, T. XIX, 1889, p. 145.)

Gewöhnliches und reines in Wasser lösliches Berlinerblau. Zur Darstellung des gewöhnlichen löslichen Berlinerblau, einer Verbindung von Berlinerblau mit Ferrocyankalium, gibt Guignet folgende Vorschrift: Einer kochenden Lösung von 110 g Ferricyankalium wird nach und nach eine Lösung von 70 g schwefelsaurem Eisenoxydul in heifsem Wasser zugesetzt (ungefähr die Hälfte des zur vollständigen Ausfällung erforderlichen Ferrosulfats); das Gemisch wird zwei Stunden lang gekocht und filtriert. Der Niederschlag wird dann so lange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser stark blau gefärbt erscheint, und dann bei 100° C. getrocknet. Derselbe ist in Wasser leicht löslich und gibt tiefblau gefärbte Lösungen, die, ohne ausgefällt zu werden, mit großen Mengen Gelatine versetzt werden können; derselbe ist daher zu anatomischen Zwecken sehr gut verwendbar. Aus dem Waschwasser kann durch Zusatz von 55 g Ferricyankalium und 70 g Ferrosulfat eine neue Menge Berlinerblau ausgefällt werden.

Darstellung des reinen in Wasser löslichen Berlinerblau. Eine gesättigte Lösung von Oxalsäure wird mit einem Überschufs von gereinigtem Berlinerblau versetzt. Die filtrierte Flüssigkeit wird zwei Monate sich selbst überlassen; nach dieser Zeit hat sich das Berlinerblau abgeschieden und die darüber stehende Flüssigkeit ist farblos geworden. Der Niederschlag wird abfiltriert, zur Entfernung der Oxalsäure mit schwachem Alkohol gewaschen und getrocknet; derselbe ist in Wasser leicht löslich. Zum gleichen Ziele gelangt man rascher durch Ausfällung der oxalsauren Lösung mit 95 proz. Alkohol oder einer konzentrierten Lösung von Natriumsulfat und Auswaschen mit schwachem Alkohol. Beim Kochen des löslichen reinen Berlinerblau mit etwas Oxalsäure wird gewöhnliches unlösliches Berlinerblau abgeschieden.

Durch Kochen von gewöhnlichem Berlinerblau mit Molybdänsäure und Filtrieren erhält man tief blau gefärbte Lösungen, die durch Kochen nicht zersetzt und durch Leimlösungen nicht ausgefällt werden. Die molybdänsaure Lösung wird durch Schwefelsäure, Salpetersäure etc. ausgefällt. Wird der Niederschlag mit verdünntem Alkohol gut ausgewaschen, so ist er in Wasser wieder löslich. Er enthält geringe Mengen von Molybdänsäure, ob in Form einer Verbindung oder eines Gemenges, konnte nicht ermittelt werden. (Ac. de sc. 108, 178, 1889, durch Journ. de Pharm.

et de Chim. T. XIX, 1889, p. 248.)

Über Verbindungen des Anilins mit Chlorsäure und Perchlorsäure

berichten Ch. Girard und L. L'Hote.

Chlorsaures Anilin kann durch direkte Einwirkung von Chlorsäure auf Anilin erhalten werden. Wird zu farblosem Anilin Chlorsäure zugesetzt, so erhält man dasselbe sofort als krystallinische Nadeln, die auf einer Porzellanplatte bei niederer Temperatur getrocknet werden; bei

etwa 200 zersetzt es sich und verbrennt.

In größeren Mengen wird es dargestellt durch Einwirkung von Natriumchlorat auf Anilinchlorhydrat. 100 g des letzteren werden in 200 g Wasser gelöst und tropfenweise reines farbloses Anilin zugesetzt, bis Kongopapier nicht mehr gebläut wird, und dann eine Lösung von 82 g Natriumchlorat in 125 g Wasser zugefügt. Es entsteht eine weiße, krystallinische Masse, die auf einen durch Eis kalt gehaltenen Trichter gebracht und mit wenig destilliertem Wasser gewaschen wird, bis das Ablaufende mit Silbernitrat keine Reaktion mehr gibt. Das schnell getrocknete Salz ist leicht löslich in Wasser, beim Übergießen mit rauchender Salpetersäure oder Schwefelsäure entzündet es sieh. Gewöhnliche Salpetersäure oder Salzsäure geben damit ohne Entzündung

gefärbte Produkte.

Überchlorsaures Anilin kann ebenfalls durch direkte Einwirkung von Überchlorsäure auf Anilin oder durch Einwirkung einer Lösung von 30 g Natriumperchlorat in 15 g Wasser auf eine mit Anilin gesättigte Lösung von 30 g Anilinchlorhydrat in 60 g Wasser dargestellt werden. Das auf einer Porzellanplatte getrocknete Salz bildet glänzende Schuppen, es verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft. Beim Erhitzen verbrennt es und läßt Kohle zurück; beim Befeuchten mit rauchender Salpetersäure entzündet es sich. Gewöhnliche Salpetersäure und konzentrierte Schwefelsäure wirken in der Kälte nicht auf das Salz ein; bei einer Temperatur von 100° entstehen mit Salpetersäure gefärbte Produkte, mit Schwefelsäure Dämpfe von Überchlorsäure. (Ac. de se. 108, 183, 1889, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 250.)

Über die chemische Zusammensetzung des Spongins. Von Pierre N. Zalocostas. Durch Behandlung der Schwämme mit verdünnter Salzsäure und Entfettung durch Alkohol, Äther oder Benzin wird eine stickstoffhaltige Substanz erhalten, die vom Verfasser einer genaueren chemischen Untersuchung unterworfen wurde. Dieselbe wurde nach der von Schützenberger angegebenen Methode, durch Kochen mit Barytwasser unter erhöhtem Druck, zerlegt. Als Apparat diente ein mit geeigneten Vorrichtungen versehener Stahlcylinder; die Zerlegung wurde bei einer Temperatur von 215° bis 220° ausgeführt und war nach 48 Stunden vollendet. Als Zersetzungsprodukte des Spongins wurden Ammoniak, Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure abgespalten und quantitativ bestimmt, während ein unlöslicher stickstoffhaltiger Körper zurückblieb, dessen Zusammensetzung ebenfalls durch die Analyse ermittelt wurde. Für das Spongin wurde die Zusammensetzung  $C_{40}H_{64}N_{12}O_{17}$  ermittelt; für den unlöslichen Rückstand die Formel  $C_{37}H_{76}N_9O_{24}$ .

Für den Zersetzungsprozefs wird die Gleichung angeführt:

$$\begin{array}{l} C_{40}H_{64}N_{12}O_{17} + 12H_2O = 3NH_3 + CO_2 + CHO_2 + \frac{1}{2}C_2H_4O_2 + C_{37}H_{76}N_9O_{24} \\ \text{Spongin} \end{array}$$

Durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel konnten aus diesem sogenannten unlöslichen Rückstand folgende Stoffe extrahiert und nachgewiesen werden:

|     | Leucin        |  |  |  |  |  | $C_6H_{13}NO_2$   |
|-----|---------------|--|--|--|--|--|---|
|     | Butalanin     |  |  |  |  |  | $C_5H_{11}NO_2$   |
|     | Tyrosin       |  |  |  |  |  | C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> (Spuren) |
|     | Glycalanin    |  |  |  |  |  | $C_5H_{12}N_2O_4$                                       |
| und | Leucëinhydrat |  |  |  |  |  | $C_9H_{18}N_2O_5$ .                                     |

(Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 104.)

Über Homopterocarpin und Pterocarpin, zwei Körper, die von P. Cazeneuve und L. Hugouneng in reinem Zustande aus dem roten Sandelholze dargestellt wurden, haben die Verfasser weitere Versuche angestellt und deren Verhalten gegen verschiedene Reagentien geprüft. Während beide Körper durch Säuren leicht angegriffen werden, ist andererseits deren Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien bemerkenswert. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Homopterocarpin wurde letzteres in Trinitroorcin und Oxalsäure verwandelt. Durch Einwirkung von Brom wurden verschiedene Bromderivate dargestellt und deren Zusammensetzung ermittelt. Die Verfasser sind der Ansicht, dass in dem Homopterocarpin ein Phenoläther des Orcins vorliegt, und dass die früher auf Grund der Elementaranalyse zu C12H12O3 angegebene Formel zu verdoppeln ist, so dass also dem Homopterocarpin die Formel C24H24O6 zukommt. Mit dem Pterocarpin wurden dieselben Versuche angestellt und ist dessen Formel zu C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, dem Doppelten der früher aufgestellten Formel, festgestellt worden; dasselbe stellt offenbar ein niedrigeres Homologes des Homopterocarpins dar. (Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 53.)

Morphin von M. Lamal, Pharm. à Anvers. Die Studie besteht aus zwei Teilen; der erste Teil ist eine Studie über die Veränderungen wässeriger Morphinlösungen, worin der Verfasser zu folgenden Schlüssen kommt:

- 1. Die Lösungen reiner Morphinsalze in destilliertem Wasser halten sich unveränderlich, wenn sie vor Licht und Staub geschützt aufbewahrt werden.
- Ein trübes Aussehen dieser Lösungen ist durch die Entwickelung von Mikroorganismen bedingt.

 Gelbfürbung, saure Reaktion und sich abscheidende Krystalle haben die Einwirkung des Lichtes oder organischer Fermente zur Ursache.

 Die gelbe F\u00e4rbung wird hervorgerufen durch die Umwandlung des Morphins in eine amorphe Substanz, die das Morphetin von

Marchand zu sein scheint.

5. Die Krystalle entstehen durch Oxydation des Morphins zu Oxymorphin.

6. Die saure Reaktion rührt von dem gebildeten Morphetin und

den Oxymorphinsalzen her.

 Es bildet sich in den wässerigen Morphinsalzlösungen kein Apomorphin.

Der zweite Teil der Arbeit bespricht die Umwandlung des Morphins im tierischen Organismus und endigt mit folgenden Schlußfolgerungen:

1. Das Morphin verwandelt sich bei der Circulation im Blute und in den Geweben in Oxymorphin.

Dieses Oxymorphin wird durch den Harn entfernt.
 Diese Oxydation ist bald vollständig, bald unvollkommen; in letzterem Falle findet sich ein Teil des Morphins als solches

im Harn.

4. Beim toxikologischen Nachweis des Morphins wird man neben diesem Alkaloid sein erstes Oxydationsprodukt, das Oxymorphin, im Blut, im Harn und in den Gefäßsorganen aufzusuchen haben.

Es ist dies von Wichtigkeit, da sich alles Morphin in Oxymorphin verwandelt haben kann und die Auffindung des Oxymorphins ein neuer Beweis für die Gegenwart des Morphins ist, dessen Nachweis durch Fällung und Farbenreaktion weniger deutlich und charakterisch ist als der des Oxymorphins. (Bullet. de l'Ac. roy. de méd. de Belgique 1888, durch Journ. de Pharm. et de chim. T. XIX, 1889, p. 61).

J. Sch.

#### C. Bücherschau.

Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik. Unter besonderer Mitwirkung von Prof. Dr. L. Dippel, Prof. Dr. M. Flesch, Prof. Dr. Wichmann, Dr. P. Schiefferdecker herausgegeben von Dr. W. J. Behrens. Band VI, Heft 1, mit 10 Holzschnitten. Braunschweig, H. Bruhn. Jahrgang 20 Mark.

Mit vorliegendem Heft tritt die bekannte Zeitschrift ihren sechsten

Jahrgang an.

Inhalt: Capranieu, Dr. St. Sur quelques procédés de Microphotographie. — Klein, Dr. L. Über das Zeichnen von Wandtafeln mikroskopischer Objekte für Demonstrations- und Unterrichtszwecke. — Koch, Dr. A. Eine Kombination von Schraubenmikrometer- und Glasmikrometerokular. — Heinsius, H. W. Eine Verbesserung der Abbeschen Camera lucida. — Schiemenz, Dr. P. Ein Atemschirm. — Flemming, Prof. Dr. W. Über die Löslichkeit osmierten Fettes und des Myelins in Terpentinöl. — Cuccati, Dr. G. Di un carminio perfettamente solubile e di un carminio con picrato d'ammonio amorfo. — Darkschewitsch, Dr. L. Über eine Methode, Schnittserien bei der Bearbeitung in ihrer Reihenfolge zu bewahren.

An diese Originalmitteilungen reihen sich 90 Seiten Referate und Besprechungen über: 1. Lehr- und Handbücher, 2. Mikroskope und mikroskopische Apparate, 3. Mikrophotographie, 4. Präparationsmethoden im allgemeinen, 5. Präparationsmethoden für speziellere Zwecke: a) Niedere Tiere, b) Vertebraten, c) Bakterien, d) Botanik, e) Mineralogisch-Geologisches, und zum Schluss die neue Litteratur.

Man sieht aus diesem Umfange, dass die Zeitschrift ihrer Aufgabe gerecht wird, der Aufgabe, alles Neue aus dem Gebiete der zoologischmedizinischen, botanischen und mineralogischen Mikroskopie, Instrumentenkunde, Methodik mikroskopischer Untersuchungen, Darstellungsmethoden mikroskopischer Objekte sowie Reagentien etc. möglichst schnell ihrem

Leserkreise mitzuteilen.

Obgleich die Hefte nur alle Vierteljahre einmal erscheinen, wird dennoch der Leser durch die reichhaltigen Referate und Litteraturnachweise auf dem Standpunkte der Neuzeit erhalten, und man übersieht daher den Nachteil, welchen eine Zeitschrift mit sich bringt, die in dreimonatlichen Intervallen herausgegeben wird.

Aus den Originalartikeln sei hier die Vorschrift Cuccati's zu einer

neuen Karminlösung erwähnt.

Cuccati nimmt 30.0 Karmin mit 750 ccm Aq. dest. calida, 100,0 Natr. carbon, crystallis. Die Mischung wird in einer Porzellanschale zum Kochen

gebracht, nach der Lösung mit 50 ccm Alkohol, 50 ccm Acid. acetic. von 20 Proz., 20,0 Chloralhydrat und Aq. dest. zum Liter aufgefüllt. Die Lösung soll sich nach der Filtration gut halten und bezüglich der Kernfärbung recht schöne Resultate geben, ähnlich dem Grenacherschen Alaunkarmin. Durch diese und ähnliche Karminlösungen, wie Lithionkarmin, Alaunkarmin, Kali-, Natron-, Magnesia- und Kalkkarmin, wird bezweckt, die Zellkerne und Protoplasmakerne recht deutlich zur Anschauung zu bringen. Aufserdem färben sich die Cellulosemembranen intensiv rot, während Lignin- und Suberinmembrane nicht gefärbt werden.

Durch Karminfärbung kann man lebendes Protoplasma nicht färben, dagegen färbt sich alles Protoplasma nach dem Absterben und bei hin-

reichend langer Einwirkung des Farbstoffes. Für besondere Gewebe benutzt man das pikrinsaure Ammonkarmin, zu dem in vorliegendem Artikel ebenfalls eine neue Bereitungsweise

angegeben ist.

Eine gute Pikrokarminlösung muß in wenigen Minuten eine Doppelfärbung erzeugen, d. h. alle Zellkerne werden rot, während die tierischen Gewebe, Muskelfasern. Hornsubstanzen, die protoplasmatischen, kolloiden, hyalinen etc. Substanzen mehr oder weniger intensiv gelb gefürbt werden.

Auf die anderen Artikel kann hier nicht näher eingegangen werden, und müssen wir wiederholt auf die Zeitschrift aufmerksam machen, die-

selbe allen mikroskopierenden Kollegen bestens empfehlend.

Marpmann.

Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmakognosie, Pharmacie und Toxikologie, von H. Beckurts. 22, Jahrgang, 1887. Göttingen,

Vandenhoeck u. Ruprecht.
Der Jahresbericht für 1887 liegt nun vollständig vor in bekannter Ausführlichkeit und dennoch knapper Fassung, gegeben von dem bekannten Verfasser. Das Einzelne hier vorzuführen ist nicht mehr nötig, da die Vorzüglichkeit des Werkes allgemein bekannt ist, und nur Pflicht, von neuem den Fleiss und die Sorgfalt des Prof. Dr. Beckurts anzuerkennen, was hiermit sehr gern geschieht, und allen Freunden des Faches sei dieser Jahresbericht warm empfohlen. Reichardt.

Gratis und franco sende ich auf Wunsch meinen antiquarischen Katalog No. 43:

### -> Chemie und Pharmacie <

(Bibliothek des † Prof. H. Gutzeit in Jena). Wertvolle Werke. — Billige Preise. [17]

Oswald Weigel's Antiquarium, Leipzig.

#### Wo herrscht Keuchhusten?



Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert Dr. Schmidt-Achert, Apotheker

in Edenkoben.

Extr. Filicis Ph. G. II.

Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders,

Blankenburg a/Harz. [11]

[3] Einwickelpapiere, eleg. Farben, 5 Ko. frei & 5. Oberwesel a. Rh. Fr. Reusch.

Rhein- und Moselweine, eigenes Wachstum.

### = Krebse =

à Schock von 2 bis 16 Mark, liefert streng reell die Krebs-Mästerei Ludw. Freyhoff, Schwedt a. 0.

#### Bewährte Gypsbinden,

in **Blechdosen** sowie in Cartons, **luftdicht** verschlossen, liefert auf Bestellung umgehend

A. Moratzky,

Gypsbindenfabrik (gegr. 1873) Neubukow in Mecklenbg.

Gutachten:

26. II. 1889. Ihre Verpackung in Blechdosen verdient höchste Anerkennung, weil sehr praktisch.

Dr. med. Enderling, prakt. Arzt in Gülzow, Pommern.

16. III. 1889. Ihre Gypsbinden haben sich bis jetzt (nach fast 3 Jahren) sehr gut gehalten.

F. Longard, Apothekenbesitzer

in Heusweiler b. Saarbrücken.

### Cataplasma artificiale

empf. A. & L. Volkhausen, Apoth., Elsfleth a. d. W. 1 St. 0.12 M., 100 St. 11 M., 500 St. 50 M. Prob. grat. u. fr. zu Diensten.

### 

Verlag von **Friedrich Vieweg & Sohn** in **Braunschweig.**(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Soeben erschien:

# Ausführliches Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie

bearbeitet von

Dr. Ernst Schmidt,

o. Professor der pharmaceutischen Chemie und Director des pharmaceutisch-chemischen Instituts der Universität Marburg.

II. Band. Organische Chemie. Zweite vermehrte Auflage. Mit Holzstichen. gr. 8. geh. 1. Abtheilung. Preis 13 Mark.

#### Abonnements-Einladung.

Mit Ende Juni läuft das Abonnement auf die

Apotheker-Zeitung

(Organ des Deutschen Apotheker-Vereins)

ab. — Wir bitten, um Störungen in der Versendung der Zeitung zu vermeiden, um rechtzeitige Erneuerung des Abonnements und bemerken, daß die "Apotheker-Zeitung", welche wöchentlich zweimal erscheint,

halbjährlich zum Preise von 1 Mark

ausschliefslich Bestellgeld von allen Postanstalten zu beziehen ist. Die vom Postant ausgestellte Zeitungs-Quittung wird den Mitgliedern des Deutschen Apotheker-Vereins bei der Zahlung des Vereinsbeitrags in Anrechnung gebracht; dieselben erhalten somit die "Apotheker-Zeitung" kostenfrei.

Durch den billigen Abonnementspreis von nur 1 Mark pro Halbjahr ist, da derselbe auch Nichtmitgliedern des Vereins zu gute kommt, der "Apotheker-Zeitung" eine große Verbreitung zugesichert.

## Warmbrunn, Quilitz & Co.

MREMERUNN, QUILLIA-

40. Rosenthalerstrasse 40.

BERLIN, C.

Neu! ---

BERLIN, C.

Gährungs-Saccharometer nach Einhorn, zur Bestimmung des Zuckers im Harn.

Geaichte Gewichts-Alkoholometer nach der neuen Verordnung.

Normal-Saccharometer zur Bestimmung des Quotienten in Syrup u. Melasse.

Normal-Thermometer in Sätzen, von 0-100\(^1/2\), 100-200\(^1/2\), 200-300\(^1/2\)
jedes Instrument mit Eispunkt versehen und von der Physikaltechn. Reichsanstalt geprüft und gestempelt.

# Prof. Sommerbrodt's Kreosotcapseln

Engros.

gegen Lungentuberkulose empfohlen,

Export.

sowie:

Capsulae gelatinosae elasticae et durae

und

Perles gelatineuses

empfiehlt

# Berliner Capsules-Fabrik,

Berlin C., Spandauerstr. 76.

Älteste deutsche Capsules-Fabrik, gegründet 1835.

Ausstellungen 1888: Melbourne — Barcelona — Brüssel.

1889. Juni. 1

# ARCHIV DER PHARMACIE.

#### Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XVI. Jahrgang, Bd. 227, Hft. 11. (3. Reihe, Bd. 27, Hft. 11.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin. Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

# Inhalt: A. Originalmitteilungen.

J. Holfert, Über die primäre Anlage der Wurzeln und ihr Wachstum 481

Seite

| B. Monatsbericht.                 |                                      |  |  |  |  |  |
|-----------------------------------|--------------------------------------|--|--|--|--|--|
| Seite                             | Seite                                |  |  |  |  |  |
| Gehe & Co., Über Atropin : . 509  | F. Hennessy, Lycopus virgi-          |  |  |  |  |  |
| H. Hager, Cera amylata,           | nicus                                |  |  |  |  |  |
| Wachs in Pulverform 510           | F. Hennessy, Lycopus virginicus      |  |  |  |  |  |
| J. Brucker, Kalium jodatum        | Dr. Poulet, Hippursäure 516          |  |  |  |  |  |
| und Spiritus Aetheris nitrosi 510 | L. Balbiano, Pyrazolbenzoë-          |  |  |  |  |  |
| E. Merck, Über Narcein 510        | säuren 516                           |  |  |  |  |  |
| A. Kremel, Rhizoma Veratri 511    | Rutherford Hill, Tinctura            |  |  |  |  |  |
| A. Kremel, Zur Wertbestim-        | Quillayae 516                        |  |  |  |  |  |
| mung des Succus Liquiritiae 511   | F. Hérard, Amorphes Wismut 516       |  |  |  |  |  |
| L. Reeps u. E. Buzzi, Thiol       | H. Paul u. J. Cownley, Über          |  |  |  |  |  |
| und Ichthyol 511                  | die Qualität des Chininsulfates, 517 |  |  |  |  |  |
| A. Kremel, Unguentum Dia-         | E. M. Holmes, Über neue              |  |  |  |  |  |
| chylon                            | Safranverfälschungen 518             |  |  |  |  |  |
| H. Unger, Zur Prüfung von         | Dr. Allright, Über eine Ver-         |  |  |  |  |  |
| Unguentum Hydrargyri cine-        | giftung durch Sassafrasöl 518        |  |  |  |  |  |
| reum                              | Coquillet, Orangenbäume 518          |  |  |  |  |  |
| A. Kremel, Vinum Chinae. 513      | Gefälschte Evonyminsorten 518        |  |  |  |  |  |
| B. Proskauer, Nachweis der        | S. Lawrence, Bismutsub-              |  |  |  |  |  |
| salpetrigen Säure im Trink-       | nitrat                               |  |  |  |  |  |
| wasser 513                        | "Heavy Calcined Magnesia" 518        |  |  |  |  |  |
| Stevens, Über Pfefferminzöl       | Joseph W. England, Senf-             |  |  |  |  |  |
| und Verfälschung desselben . 513  | tinktur 519                          |  |  |  |  |  |
| A. Muntz u. V. Marcano,           | Prof. Maisch, Senfpräparate 519      |  |  |  |  |  |
| Uber die schwarzen Gewässer       | Beckwith, Extractum flui-            |  |  |  |  |  |
| der Aquatorialgegenden 515        | dum Apocyni                          |  |  |  |  |  |
| G. Deniges, Darstellung von       | Stengelin, Unguentum Aquae           |  |  |  |  |  |
| Sauerstoff aus Natronlauge.       | Rosae 519                            |  |  |  |  |  |
| Brom und Kupfersulfat 515         | E. Modigliano, Anorganische          |  |  |  |  |  |
| G. Gaglio, Naphtalin 515          | Salze 519                            |  |  |  |  |  |

| Seite  | ! Seite  |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|--|
| P. Giacosa, Empfindlichkeit verschied. Farbstoffe freien Säuren gegenüber 519 Frank H. Moerk, Prüfung auf Baumwollsamenöl 521 John Mofs, Falsche Cortex Cascarae sagradae 521 Hermann Schroeter, Hydrangin 521 Quina morada 521 Dr. Newton, Symphoricarpus vulgaris 522 Ophelia Chiretta, Ophelia angustifolia und alata 522 Fred. B. Quackenbusch, Asclepias cornuti und Asclepias tuberosa | Oliver F. Lenhardt, Eriodictyon californicum Bentham 522  Ella Amerman, Anthemis nobilis                                   |  |  |  |  |  |
| C. Bücherschau.  |  |  |  |  |  |  |
| Seite  | Seite  |  |  |  |  |  |
| Ausführliches Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie, bearbeitet von Dr. Ernst Schmidt525  | Uhlworm und Dr. F. H. Haenlein in Kassel 528 Chemisch-technisches Reper-   |  |  |  |  |  |
| Realencyklopädie der gesamten<br>Pharmacie. Herausgegeben<br>von Prof. Dr. Geifsler und<br>Prof. Dr. Möller 526  | torium. Herausgegeben von Dr. Emil Jacobson 528 Über Areca Catechu, Chavica Betle und das Betelkauen, von Dr. L. Levin 528 |  |  |  |  |  |
| Bibliotheka Botanica. Heraus-<br>gegeben von Dr. Oskar   | Über Hydroxylamin, von Dr.<br>L. Levin   |  |  |  |  |  |
| Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2-3 Bogen   |  |  |  |  |  |  |
| 24 Hefte bilden einen Band Lad   |  |  |  |  |  |  |

4 Heite bilden einen Band.

## Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des "Archiv" entsprechen, bleibt besondere Verstehnungen vorbehalten.

### Bach & Riedel,

BERLIN S., Alexandrinenstr. 57

Emailleschmelzerei u. Schrift'malerei. FABRIK und LAGER

pharmaceut., chemischer, physikalischer Apparate, Geräthse, haften u. Gefässe.

Vollständige Einrichtungen für Apotheken u. Laboratorien. Ergänzung einzelner Standgefässe nach Medicinglas in sauberer Arbeit.

Reelle Bedienung. - Solide Preise.

# ARCHIV DER PHARMACIE.

27. Band, 11. Heft.

#### A. Originalmitteilungen.

#### Über die primäre Anlage der Wurzeln und ihr Wachstum.

Mit Beispielen offizineller Pflanzen.

Von J. Holfert.

Noch selten hat bei der Beschreibung offizineller Wurzeln die Anordnung der primären Elemente genügende Beachtung gefunden. Dennoch besitzen viele Wurzeln, wie sie im Handel vorkommen, auch die feinsten Verzweigungen der Haupt- und Nebenwurzeln (Arnica, Serpentaria, Angelica, Levisticum, Valeriana, Taraxacum, Veratrum), und die Beschreibung derselben gehört deshalb ohne Frage zur Wiedergabe einer umfassenden Charakteristik der Handelsware.

Zudem aber ist die Anordnung der primären Elemente einer Wurzel das allerwesentlichste Moment in der Entwickelungsgeschichte derselben, denn viele charakteristische Merkmale im anatomischen Bau der älteren Wurzeln sind unmittelbare Folgeerscheinungen der primären Anordnung ihrer Elemente. So steht die Anzahl und Form der primären Markstrahlen im unmittelbarsten Zusammenhange mit den primären Gefäßstrahlen; die Gruppierung der ersten Balsambehälter der Umbelliferen wird von der Anzahl der primären Siebbündel bedingt, wie auch die Art der Verzweigung bei allen Wurzeln von der Anzahl der Gefäßstrahlen abhängt; die Anomalie im Dickenwachstum der Senegawurzel endlich ist zwar nicht eine Folge der primären Anlage der Elemente, wohl aber gibt letztere Aufschluß über den Beginn und die Art der anomalen Wachstumserscheinung.

Im folgenden soll nun ein Bild von der Entwickelung der Wurzel (Haupt- und Nebenwurzel) gegeben werden, und im zweiten (speziellen) Teile der Abhandlung werden die offizinellen Wurzeln in verschiedenen Stadien ihrer Entwickelung einzeln beschrieben.

Die Anlage der ersten Elemente findet in dem Bildungsgewebe der Wurzelspitze statt, und die aus dem primären Meristem<sup>1</sup> direkt hervorgegangenen Gewebemassen selbst, sowie ihre Anordnung, werden primär genannt, zum Unterschiede von den später, sekundär hinzutretenden Veränderungen.

Die notwendigsten und demnach ersten Elemente des physiologischen Apparates der Pflanze sind diejenigen, welche der Leitung dienen, die Elemente des Holz- und Siebteiles. Die Entstehung derjenigen Elemente, welche anderen Zwecken als der Ernährung dienen (Festigung, Sekretion), fällt in eine spätere Zeit. Aber auch unter den Leitungselementen wiederum findet die Bildung der notwendigsten zuerst statt. Dies sind die Gefäße. Die sie in den meisten Wurzeln umsäumenden Tracheïden entstehen erst gleichzeitig mit den ersten sekundären Gefäßen und das Holzparenchym wird meist noch später gebildet. Ob im Siebteil zugleich mit den Siebröhren Cambiform entsteht, habe ich nicht untersucht.

Im Holzteil werden von den unmittelbar am Pericambium liegenden Anfangspunkten aus in radialer Richtung und centripetaler Entwickelungsfolge Gefäße gebildet. Die einzelnen Strahlen stoßen dann entweder in der Mitte zusammen oder nicht. Mit den Gefässtrahlen alternieren ebensoviele, diesen demnach gleichzählige und gleichgeordnete, Siehteile.

Die Gefäßstrahlen sind für gewöhnlich ein-, selten mehrreihig und die einzelnen Gefäße grenzen meist in radialer Richtung unmittelbar an einander. Zuweilen geht die radial strahlige Anordnung durch lebhafte Markbildung im Centrum bald verloren und die Gefässe stehen dann vielmehr in Gruppen, die sich in peripherischer Anordnung an das Pericambium anlehnen (Aconitum).

Die Erstlinge der primären Gefässe werden im Pericambium angelegt und durch nachfolgendes Wachstum weiterer Gefäße nach außen gedrängt, so daß sie später, indem sie dem Pericambium benachbart bleiben, peripherische Anordnung zeigen. Die dahinter entstandenen primären Gefässe bilden dann radial vom Centrum ausgehende und in den Erstlingen endigende Strahlen. Natürlich werden die Gefäße nach der Mitte zu größer und bei Monokotylen waltet die Eigentümlichkeit vor, dass auf ein oder zwei sehr kleine Erstlinge ohne Übergang ein Gefäss von sehr großer Weite folgt (Sarsaparilla). In der Zahl

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vergl. Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie, Wien 1888, S. 234.

der vorhandenen primären Gefässtrahlen unterscheiden sich die Dikotylen und Monokotylen in der Anlage kaum, nach kurzem Wachstum jedoch schon bedeutend. Die Wurzeln der Dikotylen sind oligarch und die Zahl der primären Gefässtrahlen wird im Laufe des Wachstums (mit vereinzelten Ausnahmen) nicht geändert. Die Zahl der Gefäßstrahlen beträgt bei Dikotylen meist 2, 3 und 4, selten 6 und 8. Bestimmte Zahlen für einzelne Familien lassen sich nicht angeben. Die einzelnen Zahlen, sind entweder ausnahmslos feststehend für jede Art (Arnica montana, Angelica officinalis, Levisticum officinale, Polygala Senega, Ononis spinosa, Pimpinella magna, Cichorium Intybus) oder dieselbe kann zwischen zwei und mehreren Zahlen variieren (Aristolochia Serpentaria, Valeriana officinalis, Taraxacum officinale, Inula Helenium, Aconitum Napellus, Imperatoria Ostruthium, Tormentilla erecta). Die Wurzeln der Monokotylen sind in der Anlage tetrarch oder mehrstrahlig, im Laufe des Wachstums vermehren sich jedoch die Gefäßstrahlen bis zu 50 und mehr (Sarsaparilla). Der Grund davon liegt darin, daß bei den Monokotylen überhaupt nur primäre Gefäße gebildet werden können, da die Bündel radial bleiben. Ist ein gewisses Maximum der Polyarchie erreicht, so hat das auf diese Weise beschränkte Dickenwachstum seinen Abschluß gefunden. Ganz anders verläuft das (unbegrenzte) Dickenwachstum bei den Dikotylenwurzeln. Nachdem die primären Gefäße gebildet sind, entsteht, vom Pericambium ausgehend, eine cambiale Meristemschicht zwischen primärem Sieb- und Holzteil und bewirkt die Entstehung sekundärer Gefäse vor den Siebteilen. wodurch die anfangs stets radialen Bündel collateral werden.

Die Stellung der Gefässe zum Centrum der Wachstumsaxe kann, wie schon angedeutet, eine verschiedene sein. Die primären Gefäße selbst können im Centrum zusammenstoßen und diese Lage dauernd einnehmen, oder sie werden durch die Entstehung eines sekundären Gefäßes, welches die Stellung im Centrum einnimmt und beibehält, zur Seite gedrängt. Andernteils kann das Centrum in der Anlage durch dünnwandige Elemente eingenommen werden, welche sich entweder zu Parenchym ausbilden (Mark) oder aber sich verdicken und einen centralen Strang von Libriform bilden.

Das Pericambium (rhizogene Schicht van Tieghem's) nimmt, wie erwähnt, bei der Bildung der primären Elemente eine hervorragende Rolle ein. Es umgibt das Mestombündel ringsum ununterbrochen, oder 484

aber mit Unterbrechungen in einfacher oder doppelter Reihe. Auf seine Thätigkeit lassen sich sämtliche Zuwachserscheinungen der Wurzel zurückführen. Seine Existenz und seine Thätigkeit waren zwar bei einzelnen Pflanzen schon längst bekannt geworden; seine Verbreitung jedoch und seine Bedeutung für das Dickenwachstum sämtlicher Wurzeln, und daher seine bedingungslose Anwesenheit in allen Fällen. wo thatsächliches Dickenwachstum stattfindet, wurde erst später erkannt. Naegeli und Leitgeb fanden es zuerst (1868) in Kryptogamenwurzeln und wiesen darauf hin, dass bei Phanerogamenwurzeln das Pericambium eine wesentliche Rolle bei der Entstehung der Nebenwurzeln spiele. Sie waren es, welche den Namen Pericambium zuerst einführten. Später bestätigte van Tieghem die Vermutung der beiden Autoren, dass Pericambium in allen Phanerogamenwurzeln vorhanden sein müsse und die Erzeugung der Nebenwurzeln bewerkstellige. Gleichzeitig hat van Tieghem nachgewiesen, welche Funktion dem Pericambium bei der Bildung des Cambiumringes zukommt, wie auch bei der häufigen Erzeugung einer einseitigen, öfter noch zweiseitigen cambialen Zone, welche sich in centripetalen Kork und centrifugales Parenchym differenziert. Er hat auch nachgewiesen, dass es in diesem stark entwickelten, sekundären Parenchym ist, wo die konzentrischen Kreise der späteren sekundären Gefäßbündel ihren Ursprung nehmen.

Das Pericambium ist meist einzellreihig und zartwandig, doch dient es in Einzelfällen, besonders bei Monocotylen, auch zur Befestigung (Agropyrum), indem es schneller oder langsamer sklerotisiert. In diesem Falle können die Wandungen seiner Zellen trotz der Sklerose dünn bleiben, doch können sie auch erstarken; immer jedoch bleiben sie schwächer als die der verholzenden Endodermis, in deren Zellen das Lumen zuweilen gänzlich verschwindet. In den Verdickungsschichten der Pericambiumzellen bleiben da, wo dieselben an die Endodermis angrenzen, unverdickte Kanäle (Tüpfel), welche mit denen der Endodermis kommunizieren (Agropyrum).

Das sklerotisierte Pericambium gibt mit Phloroglucin — Salzsäure keine Reaktion, während Gefäße, Libriform und die verdickte Endodermis, wie auch, wo dies geschieht, die in die Verdickung hineingezogenen Zellen der Rinde (Agropyrum), diese Reaktion sehr scharf geben. Das Pericambium ist ringsum sklerotisiert bei Agropyrum. Nur vor den Siebteilbündeln sklerotisiert soll es dagegen nach Morot bei den Wurzeln von Vanilla lutescens und Vanilla planifolia sein.

Nimmt man an, daß selbst die sklerotisierte Endodermis dem Dickenwachstum noch einige Zeit zu folgen im Stande sei, indem an den dünnwandig gebliebenen Durchlaßstellen (vor den primären Gefäßen) Zellteilungen stattfinden können, so setzt die Sklerotisierung des Pericambiums jedem weiteren Dickenwachstum definitive Schranken, und daher diese Erscheinung fast ausschließlich bei monokotylen Pflanzen. Einige Fälle sklerotisierten Pericambiums sind jedoch nach Morot auch bei dikotylen Pflanzen beobachtet worden, so bei Clusia flava und Clusia Liboniana sowie bei Ruyschia souroubea.

In Anbetracht seiner Fähigkeit, Nebenwurzeln zu erzeugen, nannte van Tiegham das Pericambium "rhizogene Schicht". Nicht alle Zellen desselben sind jedoch gleichmäßig hierzu befähigt, sondern es sind vielmehr nur diejenigen Zellen "rhizogene", welche vor den primären Gefäßstrahlen liegen und mit ihren Wandungen sowohl das Gefäß wie die Endodermis berühren. Die vor ihnen liegenden Zellen der Endodermis sind stets unverkorkt und unverdickt, so daß den Elementen der Nebenwurzel Gelegenheit gegeben ist, an dieser Stelle die Endodermis zu durchbrechen.

Die Fähigkeit des Pericambiums, Kork zu bilden, ist der Grund einer sehr verbreiteten Erscheinung, des Abwerfens der primären Rinde. Eine Regel, bei welchen Pflanzen dieses Abwerfen stattfindet und bei welchen es unterbleibt, läßt sich nicht feststellen. Ein Familiencharakter ist es keineswegs und es ist sogar zweifelhaft, ob alle Arten einer Gattung diesbezüglich gleiches Verhalten zeigen. Pflanzen, deren Wurzeln die primäre Rinde abwerfen, sind Archangelica offic., Levisticum offic., Taraxacum offic., Polygala Senega, Glycyrrhizza glabra, Althaea offic., Pimpinella magna, Imperatoria Ostruthium, Cephaëlis Ipecacuanha. Erhalten bleibt die primäre Rinde bei sämtlichen Monokotylen; von Dikotylen bleibt sie erhalten beispielsweise bei Arnica montana, Aristolochia Serpentaria, Valeriana offic., Inula Helenium, Aconitum Napellus, Ononis spinosa.

Der Vorgang des Abwerfens der primären Rinde findet in Hauptund Nebenwurzeln annähernd gleichzeitig statt, d. h. beide besitzen zur Zeit dieses Vorganges annähernd gleiche Stärke. Der Zeitpunkt fällt meist mit der Entstehung der ersten sekundären Gefäße zusammen. Die Wurzeln pflegen zu dieser Zeit meist 0,2 mm stark zu sein (Pimpinella, Althaea); später geschieht es bei Archangelica offic., 486

deren Wurzeln zu dieser Zeit 0,4 mm stark sind, und auffallend früh bei Imperatoria Ostruthium, wo sie nur 0,1 mm messen.

Der Vorgang ist in allen von mir beobachteten Fällen derselbe: Noch vor der Entstehung der sekundären Gefäße verkorkt die Endodermis und jede der Pericambiumzellen teilt sich in tangentialer Richtung in eine (äußere) Phellogenzelle und eine innere Zelle, welche die Funktionen des Pericambiums weiter versieht. Hierauf vermehren sich die Korkzellen durch die Thätigkeit des Phellogens (centripetale Korkbildung). Die Wandungen des primären Rindenparenchyms, welche bereits eingeschrumpft sind, zerreißen an einzelnen Stellen und die primäre Rinde schülfert sich in unregelmäßigen Fetzen bis zur Endodermis ab. Die verkorkte Endodermis ist hierauf vorläufig die äußerste Korkzellschicht und kennzeichnet sich als Endodermis vor den übrigen Korkzellreihen dadurch, dass ihre Zellen, wenngleich ziemlich regelmäßig, es doch nicht in dem Maße sind, wie die streng rechteckigtafelförmigen Korkzellen, welche aus dem Phellogen hervorgegangen sind. Der sekundäre Wurzelkork stirbt, wie jeder andere Aufsenkork, im Verlaufe des weiteren Wachstums von außen her ab und es ist dann also die Endodermis, welche dem Collaps zuerst, und zwar sehr bald, anheimfällt. Diese Korkbildung im Pericambium kommt ausschliefslich den Dikotylen zu; bei Monokotylen tritt sie nie ein.

Die Bildung neuer Gefäßbündel durch die Thätigkeit des Pericambiums geschieht im Schoße des sekundären Siebteilzuwachses, und zwar in allen Fällen, wo bei Monokotylen ein (beschränkter) Zuwachs stattfindet (Gramineen, Liliaceen, Aroïdeen). Hier, wo die Bündel radial bleiben, besteht der Zuwachs ja allein in der Vermehrung der Gefäßstrahlen. Im Pericambium entstehen in diesem Falle neue Erstlinge zwischen den ursprünglichen Bündeln in peripherischer Anordnung und später vervollständigen sich diese neu angelegten Bündel durch Anlage von Spätlingen in radialer Folge zu Bündeln, welche den ursprünglichen durchaus gleichwertig sind. Es bedeutet dieser Vorgang also eine numerische Erhöhung der ursprünglich angelegten Polyarchie. So wurde eine Nebenwurzel von Iris florentina an ihrer Spitze von mir tetrarch gefunden, einige Centimeter höher oktarch und noch höher dodekarch.

Unter Dikotylen wurde von mir eine Vermehrung der denselben eigenen Oligarchie nur bei Aristolochia Serpentaria beobachtet.

Nach Morot 1 kommt eine solche jedoch auch bei Nyctagineen, Chenopodiaceen, Aurantieen, Aïzoaceen vor, wo diese Erscheinung einen Familiencharakter bilden soll, sowie bei einigen Cucurbitaceen und Carvophyllaceen.

An das Pericambium schließt sich in centrifugaler Folge die Endodermis an. Dieselbe besteht ursprünglich stets (bei Monokotylen sowohl wie bei Dikotylen) aus dünnwandigen, regelmäßigen Zellen von zuweilen mehr kubischer, zuweilen mehr parallelepipedischer Form. In letzterem Falle sind die tangentialen Wände etwas ausgebaucht.

Die Membran der Endodermiszelle, welche bei Beginn der Gewebedifferenzierung stets eine zarte ist und oft auch bleibt, erfährt sehr bald eine Verkorkung, welche in den Radialwänden beginnt (Caspary'sche Flecken). Oft tritt hierzu eine meist sehr starke Membranverdickung durch Ligninauflagerung; und zwar findet dies bei den meisten Monokotylen statt, ausnahmsweise auch bei Dikotylen (Tormentilla erecta). Stets jedoch geht der Sklerose ebenfalls eine Verkorkung der Wände voraus. Die Ligninauflagerung kann ringsum erfolgen (Smilax Sarsaparilla), meist jedoch wird davon die der Peripherie zugekehrte Wand ausgeschlossen (Iris, Agropyrum). Die Auflagerung, welche in meist sehr deutlich erkennbaren Schichten erfolgt, ist sehr bedeutend, so daß die Lumina oft auf ein minimales Maß zurückgeführt werden. Die Lumina sind spitz dreieckig bei Agropyrum repens, stumpf dreieckig bei Veratrum album und Iris florentina, oder halbkreisförmig bei Curcuma longa und Curcuma Zedoaria.

Die Verdickungsschichten geben die Xylofilinreaktion. Sie sind von Tüpfelkanälen durchzogen, vermittelst deren sie unter einander sowohl wie mit dem Pericambium kommunizieren. In Einzelfällen fallen auch die angrenzenden ein bis zwei Parenchymzellreihen der äußeren Rinde der Sklerose anheim (Agropyrum repens). Die Auflagerung geschieht bei diesen ebenfalls einseitig (nach innen); die Verdickungen sind ebenfalls getüpfelt und röten sich mit Phloroglucin — Salzsäure (Xylofilinreaktion).

Da die verkorkten Endodermiszellen impermeabel sind, würde der seitliche Saftaustausch durch die ausnahmslose Verkorkung sämtlicher Endodermiszellen, wenn dies geschähe, aufgehoben werden. Damit dies nicht geschieht, sind Durchlafsstellen vorhanden, welche außer der Er-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Annales des Sciences.

möglichung des seitlichen Saftaustausches den Zweck haben, den Elementen der Nebenwurzeln die Entwickelung zu ermöglichen. Schwendener weist auf diesen Zweck der Durchlasstellen in seiner Abhandlung: "Die Schutzscheiden und ihre Verstärkungen" nicht hin. Die Durchlasstellen bestehen je aus ein, zwei oder drei Zellen, deren Wandungen dadurch, dass sie keinerlei Veränderungen erlitten, durchaus permeabel geblieben sind. Sie liegen ausnahmslos vor den Gefässtrahlen, wenn auch nicht jedem Gefässtrahl eine Durchlasstelle entspricht.

Die Endodermis ist im Typus einzelreihig, doch kommen nach Schwendener Verdoppelungen einzelner Zellen oder auch größere Partien der Endodermis durch tangentiale Wände öfter vor. S. hat dieses Vorkommen bei Carex arenaria, Narthecium ossifragum und Oncidium spec. abgebildet. In den nachfolgend von mir beschriebenen offizinellen Pflanzen ist das Vorkommen solcher Verhältnisse nicht beobachtet worden.

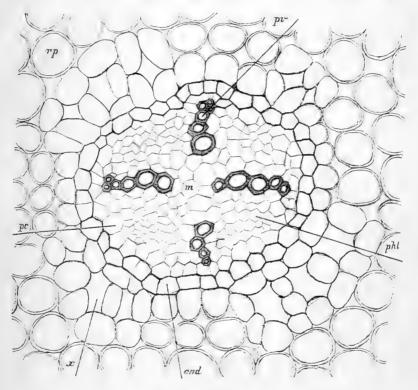
Da die Endodermis die Begrenzung des Mestombündels bildet, liegt außerhalb derselben in der jungen Wurzel nur die primäre Rinde, im jüngsten Stadium nur aus der die Wurzelhaare tragenden Epidermis bestehend. Erhebliche Mächtigkeit im späteren Stadium erreicht die primäre Rinde bei Valeriana officinalis und Arnica montana. Die Fälle, in denen sie abgeworfen wird, sind oben erwähnt. Die Epidermis ist stets verkorkt, oft findet auch eine Verkorkung der Parenchymzellen von außen her statt. Bei Valeriana officinalis enthalten die unter der Epidermis liegenden verkorkten Parenchymzellen das ätherische Oel. Bei Arnica montana liegen die schizogenen Balsamgänge ebenfalls in der Rinde, jedoch in unmittelbarer Nähe der Endodermis.

Es folgt nun eine Beschreibung der primären Wurzeln und deren Entwickelung bei den pharmaceutisch wichtigsten Pflanzen. Indem hierzu sämtliche Gewächse herangezogen wurden, deren Wurzelknollen oder Rhizome offizinell sind, kamen Vertreter folgender Familien zur Untersuchung: Compositen, Valerianeen, Rubiaceen, Caesalpiniaceen, Papilionaceen, Rosaceen, Umbelliferen, Polygalaceen, Malvaceen, Ranunculaceen, Aristolochiaceen, Orchideen, Zingiberaceen, Gramineen, Araceen, Irideen, Smilaceen, Polypodiaceen.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Die Schutzscheiden und ihre Verstärkungen.

#### Arnica montana.

Eine Wurzel von 0,4 mm Durchmesser zeigt deutlich vier Strahlen primärer Gefäße. Jeder Strahl umfaßt deren 4 bis 6. Ihre Weite beträgt 6 bis 12 u. Tetrarchie ist bei dieser Pflanze die Regel. In radialer Folge reihen die Gefässe sich dicht aneinander. Die Strahlen sind durch Holzparenchym nicht unterbrochen. Im Centrum liegen



Arnica montana.

(Querschnitt durch eine 0.4 mm starke Wurzel.) m dünnwandige Elemente, pv primäre Gefäfse, phl Siebteile, pc Pericambium, end Endodermis, x schizogene Balsambehälter, rp Rindenparenchym.

ca. 12 große dünnwandige Zellen, welche sich im Laufe des Wachstums zu Libriformzellen ausbilden und als solche in einer 1 mm starken Wurzel bereits stark verdickt sind. Sekundäre Elemente sind noch nicht vorhanden; die Bündel sind noch radial, jedoch beginnt die cambiale Zone bereits deutlich sich zwischen Holz- und Siebteil hinein

490

zu erstrecken, während außerhalb der primären Siebteile cambiale Teilungen nicht mehr wahrzunehmen sind. Außerhalb der Endodermis liegen vor den Siebteilen die von je einem einzellreihigen Kranze secernierender Zellen umgebenen schizogenen Balsambehälter, an welche sich nach außen das starkwandige Rindenparenchym anschließt. Dasselbe umfaßt 12 Reihen sehr regelmäßig angeordneter isodiametrischer Zellen, welche zahlreiche kleine Interzellularräume bilden. Gegen die Peripherie sind die Rindenzellen unregelmäßiger, gedrückt, von größeren Interzellularräumen unterbrochen.

Im Verlaufe des Wachstums bilden sich, wie schon erwähnt, die Zellen im Centrum zu Libriform aus, es entstehen zahlreiche sekundäre Gefäße und in gleicher Weise vermehren sich die Elemente des Siebteils. Zur Zeit, wo die Bildung der sekundären Elemente beginnt, sind Haupt- und Nebenwurzel etwa 0,5 mm stark. Die primäre Rinde wird nicht abgeworfen.

Eine ältere Wurzel von 1 mm Durchmesser ist gleichfalls tetrarch und besitzt ein 18 Zellen umfassendes centrales Libriformzellbündel. Die vier Siebteile sind deutlich begrenzt, dagegen ist die Tetrarchie im Holzkörper nicht mehr deutlich hervortretend. Sekundäre Gefäße sind zahlreich vorhanden. Man erkennt sie als solche durch ihre Lage vor den Siebteilen. Die primären Gefäße liegen nicht mehr in einer geschlossenen radialen Reihe, sondern es haben sich Holzparenchymzellen zwischen dieselben hineingeschoben. Die Weite der primären Gefäße beträgt 6 bis 12  $\mu$ , die der sekundären 25 bis 30  $\mu$ . Die Siebteilinseln sind nicht groß. Das dickwandige Rindenparenchym läuft in dreizellreihigen Markstrahlen auf die primären Gefäße zu.

### Inula Helenium.

Eine 0,2 mm starke Nebenwurzel ist tetrarch; daneben wird Pentarchie häufig angetroffen. Im Centrum liegt bereits ein sehr großes sekundäres Gefäßs. Die primären Gefäße zeigen deutlich strahlige Anordnung und sind 4 bis 9  $\mu$  weit. Die sekundären sind 16 bis 35  $\mu$  weit. Die Siebteilbündel sind klein. Die Endodermis besteht aus etwas gestreckten dünnwandigen Zellen. Die Parenchymzellen der primären Rinde sind unregelmäßig und von der einzellreihigen verkorkten Epidermis umgeben. Die primäre Rinde wird nicht abgeworfen. In späterem Stadium entstehen in derselben durch Zerreißen von Zellwandungen radial gestellte Lücken.

Eine 0,45 mm starke Nebenwurzel ist pentarch. In der Mitte liegt ein großes centrales Gefäß. Im übrigen unterscheidet sie sich nicht von der oben beschriebenen jüngeren Wurzel.

#### Taraxacum officinale.

Eine 0,12 mm starke Nebenwurzel ist diarch und besitzt ein sekundäres Gefäß und eine Holzparenchymzelle. Der Siebteil schließt bereits Milchröhren ein. Die Endodermis ist deutlich zu erkennen, aber wenig verkorkt. Die Mittelrinde besteht aus zwei Reihen parenchymatischer Zellen, die Außenrinde aus einer Reihe Korkzellen.

Eine 0,25 mm starke Hauptwurzel ist triarch. Sekundäre Gefäße sind vorhanden und durch ihre Entstehung ist die dreistrahlige Anordnung der primären wesentlich verschoben worden. Die Weite der primären Gefäße ist 3 bis 12  $\mu$ , die der sekundären 18 bis 40  $\mu$ . Die Gefäße sind netzig getüpfelt und von Holzparenchym begleitet. Milchsaftgefäße liegen, mit den Siebröhren vergesellschaftet, in den primären Siebteilen. Die Zellen der Endodermis erscheinen durch den infolge des sekundären Dickenzuwachses ausgeübten Druck tangential gestreckt. Die Mittelrinde umfaßt ein bis zwei Reihen parenchymatischer Zellen. Die Außenrinde wird von einer Reihe Korkzellen gebildet.

In der ausgewachsenen Wurzel, aus welcher das Gros der Droge besteht, ist die Lage der primären Gefäße sehr verschoben. Die bis  $60~\mu$  weiten, netzig getüpfelten Gefäße sind reichlich von Holzparenchym begleitet. Die Markstrahlen sind zwei Zellreihen breit und verlaufen nicht gerade. Die Milchsaftgefäße bilden mit den Siebröhren konzentrisch angeordnete Gruppen. Die zahlreichen Rindenparenchymzellen sind von prismatischer Gestalt, in der Längsrichtung der Wurzel gestreckt.

Die primäre Rinde wird im Verlauf des Wachstums nicht abgeworfen.

## Cichorium Intybus.

Eine 0,15 mm starke Nebenwurzel ist diarch, wie in allen beobachteten Fällen. Im Centrum liegt ein großes sekundäres Gefäßs. Die primären Gefäßse sind durch dasselbe zur Seite gedrängt und ihre strahlige Anordnung ist dadurch verloren gegangen. Die primären Gefäßse sind 5 bis 12  $\mu$  weit, die sekundären 18 bis 30  $\mu$ . Die Siebteile sind sehr groß und werden von Pericambium und Endodermis typischer Form umgeben. Die primäre Rinde ist nur ein- bis zweizellreihig. Die Epidermis trägt die Reste der Wurzelhaare.

Im Verlaufe des Wachstums vermehren sich die Gefäße und vor allem die Elemente der Siebteile bedeutend. In denselben entstehen Milchröhren, zu Gruppen gehäuft. Die sekundäre Rinde erlangt erhebliche Mächtigkeit, während die Endodermis nur wenig verkorkt. Die primäre Rinde bleibt erhalten; sie umfasst nur wenige Zelllagen und eine Reihe Korkzellen. Zwei breite primäre Markstrahlen laufen deutlich auf die primären Gefässtrahlen zu und zahlreiche sekundäre Markstrahlen durchsetzen Rinde und Holzteil.

### Valeriana officinalis.

Die Wurzeln dieser Pflanze sind di- oder triarch. Die Endodermis einer 0.3 mm starken Wurzel erscheint nur stellenweise schwach verkorkt, während die primäre Rinde mit einer Reihe starker Korkzellen, welche teilweise schon obliteriert, und einer darunter liegenden Reihe größerer Zellen umgeben ist, deren Wandungen schwach, aber durchaus verkorkt sind. Die Verkorkung der Endodermis scheint daher in einem späteren Stadium der Entwickelung stattzufinden, als die der Rindenzellen. Eine 2 mm starke Wurzel besitzt eine stark verkorkte Endodermis.

Eine 0.5 mm starke Wurzel ist diarch. Die Gefässtrahlen sind teilweise zweireihig. Holzzellen und Ersatzfasern fehlen. Im Centrum des Holzteiles liegt eine dünnwandige Zelle (Anlage des primären Markes). Die Zellen der Endodermis sind verkorkt und fast isodiametrisch. An dieselben schließen sich nach außen große abgerundete Parenchymzellen der primären Rinde an, von vielgestaltigen Intercellularräumen unterbrochen und dicht mit Stärke erfüllt. Gegen die Peripherie sind die Zellen kleiner, in tangentialer Richtung etwas gestreckt oder unregelmäßig und ohne Intercellularräume aneinanderschließend. Umgeben ist die primäre Rinde von einer Reihe isodiametrischer Korkzellen und innerhalb dieser liegt ein Kreis weit größerer, ebenfalls verkorkter Zellen (äußere Endodermis), welche nach Zacharias das ätherische Öl führen sollen. Besondere Ölzellen oder -Räume habe ich nicht gefunden.

Im Verlaufe des Wachstums entstehen zuerst sekundäre Gefäße und verdrängen die primären dadurch mehr oder weniger aus ihrer ursprünglichen Lage. Das Centrum behalten die, schon in den jüngsten Wurzeln vorhandenen, dünnwandigen Elemente inne und bilden so ein, auch in älteren Wurzeln wenigzelliges Mark. Die primären Gefäße sind 3 bis 11 μ weit, die sekundären 15 bis 30 μ. Tracheale Elemente

begleiten die sekundären Gefäße. Die Siebteile erweitern sich, erfahren jedoch sonst keine Veränderung.

Nebenwurzeln sind meist diarch. Im übrigen weicht ihr Bau höchstens in der Form der Rindenzellen ab, welche weniger isodiametrisch. als vielmehr tangential gestreckt erscheinen. Die Korkschicht ist bei einer nur 0.17 mm starken Nebenwurzel bereits obliteriert.

# Cephaëlis Ipecacuanha.

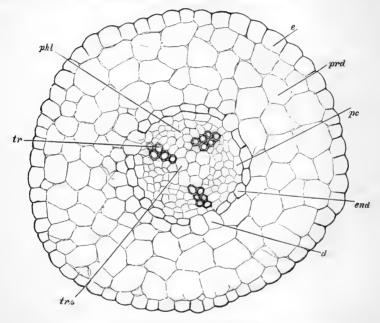
Das zur Untersuchung verwendete Material stammt aus dem botanischen Garten zu Berlin. Bei Ipecacuanha sind die leitenden Elemente keine Gefäße, sondern Tracheïden.

Eine 0,3 mm starke Nebenwurzel ist diarch: daneben ist Triarchie häufig. Die Tracheïdenstrahlen stoßen in der Mitte nicht zusammen, sondern es ist das Centrum von mehreren dünnwandigen Zellen eingenommen. Mark ist jedoch in älteren Wurzeln nicht anzutreffen und es sind genannte Zellen daher nichts anderes als noch unverdickte Tracheïden des sekundären Dickenzuwachses. Die Lumina der primären Tracheïden sind 2 bis 8  $\mu$  weit. Auf dem Längsschnitt erscheinen dieselben netzig getüpfelt. Im Querschnitt tritt die Tüpfelung derselben kaum hervor. Die Anzahl der Tracheïden eines Strahles ist fünf bis sieben. Der eine Strahl ist einreihig, der andere zweireihig. Die Siebteilbündel sind relativ groß und bestehen vorwiegend aus Siebröhren, wie der Längsschnitt zeigt, und wenig Cambiform. Das Mestombündel wird vom Pericambium und der einzellreihigen Endodermis umgeben. Die Zellen derselben sind parallelepípedisch, in der Richtung der Peripherie gestreckt. Nur die gewellten Querwände sind in diesem Stadium verkorkt. Später verkorken die Wandungen der Endodermiszellen völlig. Doch nicht bei sämtlichen Endodermiszellen findet die Verkorkung statt, sondern jedem Tracheïdenstrahl entspricht eine (unverkorkte) Durchlassstelle, wo das Rindenparenchym direkt mit dem Pericambium kommuniziert. Die primäre Rinde besteht aus sieben Reihen dünnwandiger parenchymatischer Zellen und wird von der verkorkten Epidermis umgeben, deren Zellen typische Gestalt haben. Die Epidermis trägt Reste der Wurzelhaare.

Im Verlauf des sekundären Dickenzuwachses entstehen weitere sekundäre Tracheïden, keine Gefäße. Das Cambium bildet nach außen stärkemehlführendes Phloëmparenchym in großer Menge. Die Endodermis muss daher dem starken Zuwachse noch eine geraume Zeit folgen und verkorkt erst in einem späteren Stadium vollständig. Dann jedoch über-

nimmt sie die Funktion der Epidermis und wird durch die Thätigkeit des aus dem Pericambium entstehenden Phellogens um mehrere Korkzellreihen verstärkt. Die primäre Rinde wird abgeworfen.

Leider konnte älteres Material von frischen Pflanzen nicht erhalten werden, da die Pflanzen des botanischen Gartens zu kostbar waren, um die Existenz der zwei einzigen vorhandenen Exemplare durch Beraubung anderer als der entbehrlichsten Wurzeln zu gefährden.



Cephaëlis Ipecacuanha. (Querschnitt durch eine 0,3 mm starke Nebenwurzel.)

trs secundare Tracheiden (noch unverdickt), tr primäre Tracheiden, (verdickt), phl Siebteil, pc Pericambium, end Endodermis, d Durchlasstellen, prd primäre Rinde, e Epidermis.

In einer 0,48 mm starken Nebenwurzel, welche der Droge entnommen ist, wird der Holzkörper von zahlreichen Tracheïden gebildet. Die Siebteile sind durch sekundäre, ein- bis mehrzellreihige Markstrahlen von einander getrennt. Eine wenigzellreihige Mittelrinde und drei bis vier Reihen parallelepipedischer Korkzellen bilden die Rinde.

In der Handelsware konnte ich über die primäre Anordnung der Elemente sowohl wie über das Verhalten der Endodermis nichts genaueres feststellen, da die jüngsten Exemplare, welche ich erhalten konnte (0,2 mm stark), schon zu alt für diese Untersuchungen waren.

Die Endodermis habe ich auf allen Schnitten vergeblich gesucht. Mit Schwefelsäure behandelt, lösen sich sämtliche Elemente zwischen dem mehrreihigen Außenkork und dem Holzkörper sofort auf. Ein Vorhandensein verkorkter Elemente in der Mittel- oder Innenrinde ist daher ausgeschlossen, und es ist somit wahrscheinlich, daß die primäre Rinde abgeworfen worden ist.

#### Krameria triandra.

Junge Wurzeln frischer Pflanzen waren leider nicht zu beschaffen. Die jüngsten Wurzeln, welche in der Droge aufgefunden werden konnten, waren 1 mm stark und schienen triarch zu sein. Aus dem Umstande, daß außerhalb des Holzkörpers alle Zellreihen außer der innersten, welche übrigens auch Stärke führt und als Pericambium anzusehen ist, gegen Schwefelsäure resistent bleiben, ziehe ich den Schluß, daß die primäre Rinde abgeworfen worden sei.

# Glycyrrhiza glabra.

Eine 0,18 mm starke Nebenwurzel ist triarch. Im Centrum liegt ein großes sekundäres Gefäß von 30 µ lichter Weite. Von ihm strahlen die drei Reihen primärer Gefässe aus, deren Weite 5 bis 11 µ beträgt. Vereinzelte sekundäre Gefässe von 22 bis 55 µ Weite liegen zwischen den primären Gefäßstrahlen. An das Pericambium, welches, vorher einzellreihig, bereits stark in Thätigkeit begriffenes Phellogen gebildet hat, liegen angrenzend die Siebteilbündel. Sie sind ausgebreitet und von kleinen Gruppen von Bastzellen, je 2 bis 4, unterbrochen. Auch im Holzteil hat bereits die Bildung von Libriform begonnen. Collabierte Stränge, in der Richtung der Peripherie verlaufend, sind im Siebteil bereits entstanden. Das Phellogen hat zwischen Endodermis und Pericambium vier Reihen regelmäßiger tafelförmiger Korkzellen gebildet. Die primäre Rinde ist nur noch teilweise erhalten. Sie umfafst 5 bis 6 Reihen parenchymatischer Zellen und die noch deutlich erhaltene Epidermis, deren Zellen typisch gestaltet sind. Zum großen Teile ist die primäre Rinde bereits abgeworfen und die verkorkte Endodermis bildet die äußere Reihe des, das Mestombündel umgebenden Korkmantels sekundäre Rinde).1

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Über den Bau älterer Wurzeln von Glycyrrhiza siehe: Über das Süßsholz von A. Tschirch und J. Holfert, Archiv der Pharmacie, Band 26, Heft 11.

## Ononis spinosa.

Das primäre Bündel ist vorwiegend diarch. Die primäre Rinde bleibt erhalten. Bei einer 0,24 mm starken Nebenwurzel liegt im Centrum ein großes sekundäres Gefäßs. Die Lumina der primären Gefäßse messen 5 bis 10  $\mu$ ; das sekundäre Gefäßs ist 29  $\mu$  weit. Die Gefäßse sind von Holzparenchym begleitet. Die Siebteilbündel sind von länglicher Form und von dem Pericambium durch ein- bis zweireihige Bastzellgruppen getrennt. Hieran schließt sich das Pericambium und die Endodermis an, welche letztere in diesem Stadium noch nicht verkorkt ist. Die primäre Rinde ist drei- bis vierzellreihig und wird von der Epidermis, welche die Wurzelhaare trägt, umgeben.

Im Verlaufe des sekundären Dickenzuwachses vermehren sich die sekundären Gefäße und verschieben das Bild der primären Anordnung der Elemente. Bastzellen erscheinen einzeln oder in Gruppen zerstreut in den Siebteilbündeln wie im Holzteil, wo man sie füglich mit Libriform bezeichnen muß. Die noch jungen Bastzellen lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit Leichtigkeit auf. Die Gefäße speichern die Säure mit hochgelber Farbe auf, bevor sie sich darin lösen.

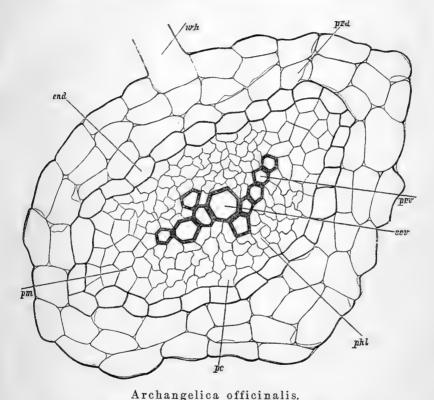
#### Tormentilla erecta.

Eine 0,2 mm starke Nebenwurzel ist diarch. Ebenso häufig kommen triarche Bündel vor. Die primären Gefäße haben eine Weite von 5 bis 9  $\mu$ ; die Lumina der sekundären messen 12 bis 24  $\mu$ . Sämtliche Gefäße sind bereits von Tracheïdensäumen umgeben. Im Centrum liegen einige Markzellen. Pericambium und Endodermis sind einzellschichtig, die Zellen der letzteren parallelepipedisch, tangential gestreckt und verkorkt. Die primäre Rinde umfaßt nur wenige Zellreihen, die Epidermis ist von typischer Form.

Im Verlaufe des Wachstums entsteht im Centrum ein allerdings nicht bedeutender Markkörper. Im Phloëmparenchym entstehen Ölzellen. Die Anzahl der Rindenzellen vermehrt sich nur schwach.

# Archangelica officinalis.

Eine 0,18 mm starke Wurzel ist diarch, wie in allen beobachteten Fällen. Im Centrum liegt ein sekundäres Gefäß. Ersatzfasern, welche in älteren Wurzeln die Stelle der Tracheïden einnehmen und die Gefässe umsäumen, sind noch nicht vorhanden. Die Siebbündel sind ausgebreitet. Auf die Strahlen der primären Gefässe laufen die Anlagen der primären Markstrahlen zu. Die Endodermis besteht aus unregelmässigen, tangential gestreckten Zellen, die primäre Rinde aus drei Reihen eingeschrumpster Parenchymzellen. Das Ganze umgibt die einzellreihige Epidermis, welche die Reste der Wurzelhaare trägt.



(Querschnitt durch eine 0,18 mm starke Nebenwurzel.)

prv primäre Gefäße, sev secundäre Gefäße, pm primäre Markstrahlen, phl Siebteil, end Endodermis,
prd primäre Rinde, uh Wurzelhaare, pc Pericambium.

Im Verlaufe des Wachstums wird die primäre Rinde abgeworfen. Eine 0,4 mm starke Wurzel zeigt vor den primären Siebteilen bereits je zwei 24 bis 35  $\mu$  weite sekundäre Gefäße, während die neun, in einer Reihe liegenden primären Gefäße nur 4 bis 16  $\mu$  messen. Die cambiale Zone ist undeutlich, Ersatzfasern sind nur sehr wenige vor-

handen. Das Markstrahlenparenchym zeigt zahlreiche Lücken. Anlagen der Ölbehälter sind noch nicht zu erkennen. Markstrahlenparenchym und Pericambium, ja selbst die Elemente der Siebteile sind reichlich mit Stärke erfüllt. Die verkorkte Endodermis bildet in diesem Stadium den einzigen Schutz der Wurzel, da weitere Korkzellen noch nicht gebildet sind, obgleich die primäre Rinde in Ablösung begriffen ist.

In einer 0,6 mm starken Wurzel ist in einem der beiden sekundären Siebteile ein Ölraum vorhanden. Die Reihen der Korkzellen haben sich auf drei vermehrt. Eine 0,5 mm starke Wurzel dagegen besitzt noch keine Ölbehälter.

### Levisticum officinale.

Eine 0,18 mm starke Nebenwurzel ist diarch. Daneben kommt vereinzelt Triarchie vor. Die primären Gefäße besitzen 5 bis 13  $\mu$  Weite. Es ist erst ein einziges sekundäres Gefäße im Centrum vorhanden; dasselbe ist 27  $\mu$  weit. Die primäre Rinde ist noch nicht abgeworfen, aber stark geschrumpft und die Endodermis stark verkorkt.

In einer 0,27 mm starken Wurzel ist die primäre Rinde abgeworfen, Ölräume sind noch nicht vorhanden.

In einer 0,9 mm starken Wurzel sind die ersten Balsambehälter wahrzunehmen, und zwar liegen dieselben, wie bei Archangelica offic., im Phloëmparenchym. Die Zahl der Secernierungszellen beträgt anfangs vier oder fünf.

## Pimpinella magna.

Alle Wurzeln dieser Pflanze sind triarch. In einer 0,14 mm starken Nebenwurzel zählen die Gefäßstrahlen je drei bis fünf primäre Gefäßse. Sekundäre Gefäßse sind noch nicht gebildet. Die primären Gefäßstrahlen stoßen in der Mitte zusammen. Die Weite der primären Gefäßse beträgt 5 bis 8  $\mu$ . Das Pericambium ist einzellreihig; die Zellen der Endodermis sind nahezu regelmäßig parallelepipedisch. Die Rinde umfaßt zwei bis drei Reihen parenchymatischer Zellen, bedeckt von der Epidermis.

Im Verlaufe des Wachstums werden sekundäre Gefäße von 15 bis 32  $\mu$  Weite gebildet und von Tracheïdensäumen umgeben. Das Centrum nehmen dauernd die primären Gefäße ein. Die primäre Rinde wird abgeworfen, und zwar geschieht dies etwa zu derselben Zeit, wo die

ersten sekundären Gefäße gebildet werden. Die Entstehung der schizogenen Ölbehälter in der sekundären Rinde findet später statt.

### Imperatoria Ostruthium.

Eine 0,15 mm starke Wurzel ist diarch; daneben kommen triarche Bündel in größerer Anzahl vor. Die primären Gefäßstrahlen stoßen im Centrum zusammen. Die Lumina derselben sind 5 bis 9  $\mu$  weit. Sekundäre Gefäßse sind bereits fünf vorhanden. Dieselben sind 12 bis 18  $\mu$  weit. Auf die primären Gefäßstrahlen laufen die Anlagen der primären Markstrahlen zu. Die Zellen der Endodermis sind von typischer gestreckter Form und bereits schwach verkorkt. Die primäre Rinde ist bereits zum größten Teile abgeworfen.

### Polygala Senega.

Die primäre Rinde wird bei den Wurzeln dieser Pflanze in einem sehr frühen Stadium abgeworfen, etwa gleichzeitig mit der Entstehung der ersten sekundären Gefäße. Sämtliche untersuchten Haupt- und Nebenwurzeln wurden diarch gefunden.

Eine 2,2 mm starke Nebenwurzel besitzt zwei Gefäßstrahlen von je vier bis fünf Gefäsen, welche in radialer Reihenfolge ohne Unterbrechung aneinanderstoßen und deren polygone Lumina 5 bis 8 µ groß sind. Mit der Entstehung der sekundären Gefäse, also mit dem Beginn des sekundären Dickenwachstums, beginnt die Anordnung der Elemente eine ungleiche zu werden, nämlich eine in der Symmetrie-Axe spiegelbildliche. Symmetrie-Axe steht senkrecht zu den beiden primären Gefässtrahlen. Vor dem Siebteile des einen Gefäsbündels befindet sich ein einziges sekundäres Gefäß, vor dem des anderen dagegen fünf. Die Weite der sekundären Gefäße beträgt 15 bis 23 µ. Die Bildung der Holzzellen hat natürlich ebenfalls in dem stärker entwickelten der beiden sekundären Bündel in viel reichlicherem Masse stattgefunden. Der Umriss des gesamten Holzkörpers ist jedoch nichtsdestoweniger fast kreisrund. Zwischen den primären Siebteilen und dem Holzteile liegt deutlich die cambiale Zone. Die Wände der Siebelemente sind stellenweise stark verdickt. Von den primären Gefässtrahlen laufen nach der Peripherie die primären Markstrahlen aus, bestehend aus je drei Reihen tangential gestreckter Parenchymzellen. Ebenso gestaltete parenchymatische Zellen liegen in 2 bis 3 Reihen zwischen Siebteil und Kork, welcher hier noch 500

allein von der verkorkten Endodermis gebildet wird. Die Gestalt ihrer Zellen ist jedoch noch dieselbe, wie sie den jugendlichen Endodermiszellen eigen ist.

Im Verlaufe des Wachstums entstehen sekundäre Siebteile. Die sekundären Gefäßbündel werden durch sekundäre Markstrahlen von einander getrennt, welche die für Senega charakteristische Verschiedenheit (breit und schmal) zeigen. Überhaupt wird der Bau der ganzen Wurzel infolge des beschriebenen ungleichmäßigen Wachstums der zu beiden Seiten des primären Gefäßstrahles liegenden Teile ein durchaus excentrischer, bleibt jedoch innerhalb gewisser Grenzen symmetrisch.

Bei älteren Wurzeln ist es schwer, die Lage der primären Gefäße aufzufinden, jedoch kennzeichnet sich stets deutlich ein innerer Kern primären Holzes. Derselbe ist im Gegensatze zum Umriß des sekundären Holzes kreisrund und wird gebildet aus dem Zweistrahl primärer Gefäße, umgeben von zahlreichen Holzzellen, deren Lumina sich auf dem Querschnitte von denen der primären Gefäße wenig unterscheiden, sowie einigen wenigen sekundären Gefäßen. Dieser Kern wird von einem mehrzellreihigen Ringe tangential gestreckter Holzzellen umgeben. Von den Enden der primären Strahlen laufen nach der Peripherie hin die beiden primären Markstrahlen.

Sekundäre Markstrahlen verschiedener Gestalt (schmale und breite) füllen den Raum zwischen den beiden Siebteilen aus. Stets jedoch liegt die Axe, welche man auf einem beliebigen Querschnitt vom Kiel durch das organische Centrum der Wurzel (mittleres primäres Gefäß) legt, senkrecht zur Richtung der primären Gefäßstrahlen. Diese Linie ist gleichzeitig die Symmetrieaxe des ganzen anatomischen Bauplanes der Senegawurzel.

Althaea officinalis.

Eine 0,2 mm starke Nebenwurzel ist tetrarch. Im Centrum liegt ein 22  $\mu$  weites, sekundäres Gefäßs. Die primären Gefäßse sind zu je fünf bis sieben in einem Strahle angeordnet und 5 bis 10  $\mu$  weit. Das sekundäre Gefäß ist bereits von Tracheïden umsäumt. Die Endodermis ist verkorkt; ihre Zellen sind parallelepipedisch, tangential gestreckt. Drei Reihen Parenchymzellen bilden die Rinde und sind bereits im Absterben begriffen. Umgeben sind sie von der Epidermis, deren Zellen typische Form besitzen.

Im Verlaufe des sekundären Dickenzuwachses vermehren sich Tracheïden und sekundäre Gefäße. Die Weite der letzteren beträgt 10 bis 25  $\mu$ . In der Nähe der Siebbündel entstehen in der Rinde Bastzellgruppen. Im Pericambium findet centripetale Korkbildung statt; die primäre Rinde wird abgeworfen.

Eine 0,35 mm starke Wurzel ist tetrarch. Die primären Gefäßsstrahlen treten noch deutlich hervor. Ein- bis zweizellreihige primäre Mark- und Rindenstrahlen setzten sich durch die Rinde bis zum Kork fort. Die Anzahl der Siebteile hat sich vermehrt. In das Phloëmparenchym eingebettet liegen Gruppen von 2 bis 7 Bastzellen. Die sekundäre Rinde besteht aus 3 bis 4 konzentrischen Reihen regelmäßiger parallelepipedischer Korkzellen.

#### Helleborus viridis.

Das wesentlichste Charakteristicum der Wurzel dieser Pflanze ist, daß die radiale Anordnung des Mestombündels im Verlaufe des Dickenzuwachses keine Veränderung erleidet. Die Pflanze weicht hierdurch vom Dikotylentypus durchaus ab. Tetrarchie ist bei dieser Pflanze die Regel. In einer 1,2 mm starken Wurzel wird das Centrum von einem schon ziemlich entwickelten Markkörper eingenommen. Die primären Gefäße sind 6 bis 12  $\mu$  weit. Die sekundären Gefäße liegen in radial centripetaler Folge dahinter und besitzen eine Weite von 18 bis 24  $\mu$ . In peripherischer Anordnung zwischen den Gefäßstrahlen liegen die Siebteilbündel. Pericambium und Endodermis umgeben das Mestombündel. Die Endodermis ist verkorkt; ihre Zellen sind unregelmäßig und tangential gestreckt. Die primäre Rinde bleibt erhalten. Sie ist bereits in diesem Stadium außerordentlich stark entwickelt und umfaßt 12 bis 14 Reihen parenchymatischer Zellen, von der einzellreihigen Epidermis umgeben.

### Aconitum Napellus.

Auch bei dieser Pflanze bleiben die Bündel radial. Es wurde Tetra-, Penta- und Hexarchie beobachtet. Eine 0,85 mm starke Hauptwurzel ist hexarch. Die sechs Gefäßgruppen bestehen zur Zeit nur aus primären Gefäßen, welche zu drei bis sieben bei einander liegen. Ihre Lumina sind 6 bis  $12~\mu$  weit. Zwischen den Gefäßgruppen liegen die Siebteile und im Centrum ein beträchtlicher Markkörper, etwa hundert Zellen umfassend, mit Stärke erfüllt.

Im Verlaufe des Wachstums entstehen sekundäre Gefäße von 18 bis 30  $\mu$  Weite vor den primären Gefäßgruppen. Die Innenrinde erlangt

erhebliche Mächtigkeit und es entstehen neue Siebteile zwischen den primären und der Rinde, von jenen durch stärkeführende Parenchymzellen getrennt. Die Zellen der Endodermis sind wenig verkorkt. Die primäre Rinde wird nicht abgeworfen. Die Endodermis verkorkt später vollständig, bleibt aber noch lange einzellreihig und umfafst erst in späterem Alter mehrere Reihen Korkzellen.

So zeigt dieselbe Hauptwurzel, deren anatomischer Bau an ihrem dünnen, nur 0,85 mm starken Teile beschrieben wurde, an ihrer stärksten, 3 mm starken Stelle folgenden Bau: Die Epidermis ist einzellreihig und zeigt noch immer die Reste der Wurzelhaare. Die Zellen sind fast isodiametrisch, nach außen gewölbt. Es folgen noch immer acht Reihen parenchymatischer, inhaltsfreier, unregelmäßiger Zellen der Mittelrinde, dann die Endodermis von der oben beschriebenen Form. Dann folgt das stärkeerfüllte Phloëmparenchym, in welchem zwölf, zu je zwei in radialer Richtung hintereinander liegende Siebröhrengruppen verteilt sind, und hierauf weiter nach innen, aber nicht vor, sondern zwischen den Siebteilen, die Gefäßgruppen mit annähernd ebenso vielen sekundären Gefäßen als primären. Ein großes stärkeerfülltes Mark nimmt die Mitte ein.

Nebenwurzeln sind der Hauptwurzel ganz analog gebaut.

## Aristolochia Serpentaria.

Die Anzahl der Gefässtrahlen ist hier eine sehr verschiedene. Von zehn Wurzeln waren eine triarch, vier tetrarch, drei pentarch, zwei hexarch. Penta- und Hexarchie findet sich nur bei älteren Wurzeln, so daß es scheint, als sei eine Vermehrung der Gefäßstrahlen im Laufe des Wachstums bei dieser Wurzel die Regel. Nebenwurzeln sind dagegen diarch.

Eine 0.8 mm starke Hauptwurzel ist tetrarch. Vor den Siebteilen sind bereits je ein oder zwei sekundäre Gefäße aufgetreten, welche in Größe von den primären bedeutend abweichen. Die primären sind 3 bis 5 μ weit, die sekundären 20 bis 22 μ. Tracheïden und Libriform umgeben die Gefässe und sind auf dem Querschnitt nicht von einander zu unterscheiden. Die cambiale Zone, vor den sekundären Gefäßen gelegen, ist stark entwickelt und ihre Zellen sind in lebhafter Teilung begriffen. Die Rinde außerhalb der Endodermis umfast neun Zellreihen dünnwandigen Parenchyms und eine Reihe Korkzellen. Eine etwas jüngere, 0,7 mm starke Wurzel zeigt noch keine sekundären

Gefäße. Ihr Bau ist triarch angelegt, doch ist derselbe im Übergang zur Tetrarchie begriffen. In älteren Wurzeln sind die Siebteile klein, die Wandungen ihrer Elemente sind verdickt, die Lumina kollabiert. Das Pericambium ist von braunem Inhalt erfüllt. Die primäre Rinde wird nicht abgeworfen. Ich fand dieselbe selbst in 1.5 mm starken Wurzeln nur von einer einzigen Reihe Korkzellen umgeben.

#### Orchis mascula,

Eine 0,3 mm starke Wurzel besitzt acht Gefässtrahlen, oder besser Gruppen. Die Gefäße sind 3 bis 10 µ weit. Das Centrum wird von einem bereits vielzelligen Mark eingenommen. Die Siebteile sind nur klein und grenzen an das Pericambium. Das Ganze umschließt die verkorkte Endodermis; die Zellen derselben sind polyedrisch und tangential gestreckt. Fünf bis sechs Reihen Rindenparenchymzellen bilden die primäre Rinde, welche von der Epidermis bedeckt ist. Im Verlaufe des Wachstums vermehren sich das Mark und die primäre Rinde; auch werden neue Gefäße hinter und neben den Erstlingen gebildet, doch sind dieselben kaum größer als jene. Eine 0,4 mm starke Wurzel besitzt zehn Gefäßstrahlen.

# Curcuma longa.

Eine 1,2 mm starke Wurzel ist achtzehnstrahlig. Das Centrum wird von einem etwa dreißigzelligen Mark eingenommen. Die Gefäßstrahlen haben an der Spitze zwei bis drei Gefässe von 6 bis 15 µ lichter Weite und nach dem Centrum zu ein bis zwei große Gefäße von 24 bis 60 \( \mu \) Weite. Die Siebteile sind klein, von abgestumpft dreikantiger Gestalt. Die Zellen der Endodermis sind parallelepipedisch, tangential gestreckt. Sie sind in diesem Stadium verkorkt, aber noch keineswegs verdickt (sklerisiert). Vor einigen der Gefässstrahlen befinden sich unverkorkte Zellen (Durchlassstellen). Die Rinde umfast zehn Reihen parenchymatischer Zellen und zwei Reihen verkorkter Epidermiszellen.

Die wesentlichste, im Verlaufe des Wachstums eintretende Veränderung ist die Sklerisierung der Endodermis. Dieselbe tritt nicht gleichmäßig ein, sondern hier und da, entweder in einzelnen Zellen oder in einer Reihe von drei bis fünf Zellen neben einander. Die Verdickung schreitet von der inneren Tangentialwand sowie von den beiden Radialwänden gleichmäßig vor.

Eine 3 mm starke, ebenfalls achtzehnstrahlige Wurzel hat reichlich Holzparenchym und Tracheïden gebildet; auch das Mark hat sich vergrößert. Die Zellen der Endodermis sind bis auf vereinzelte Durchlaßstellen vor einigen der Gefäße verholzt. Ihr Lumen ist halbkreisförmig. Die Wandungen des Pericambium sind ebenfalls starkwandig, geben aber die Ligninreaktion mit Phloroglucin — Salzsäure nicht.

#### Curcuma Zedoaria.

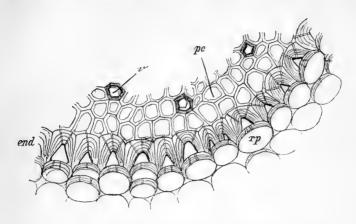
Eine 0,9 mm starke Wurzel ist 22 strahlig. Das Centrum wird von dünnwandigen Markelementen eingenommen. Um diese liegt ein breiter Libriformcylinder. Die Gefäßgruppen zeigen peripherische Anordnung. Die Erstlingsgefäße liegen außen, die Spätlinge zu einem bis zwei in radialer Folge hinter diesen. Jene sind 6 bis 15  $\mu$ , diese 20 bis 48  $\mu$  weit. Die Siebteilbündel sind nur klein, das Pericambium ist einzellreihig. Die dünnen Wandungen desselben sind in der trockenen Wurzel häufig zerrissen. Die Zellen der Endodermis sind bis auf die Durchlaßstellen verkorkt. Im Verlaufe des Wachstums sklerisieren die Zellen der Endodermis und ihre Lumina nehmen dabei halbkreisförmige Gestalt an.

### Agropyrum repens.

Eine 0,3 mm starke Wurzel ist neunstrahlig. Die Erstlinge sind 5 bis 8  $\mu$  weit; die dahinter liegenden Spätlinge 12 bis 22  $\mu$ . Die Siebteile sind sehr klein und bestehen je aus nur drei bis vier Siebröhren mit wenigen sie begleitenden Cambiformzellen. Das Pericambium erscheint auffallend starkwandig, reagiert jedoch nicht auf Phloroglucin — Salzsäure. Die Zellen der Endodermis sind fast quadratisch und dünnwandig. Es ist in diesem jugendlichen Stadium noch keine Spur von Verdickung wahrzunehmen. An die Endodermis schließen sich sechs Reihen parenchymatischer Rindenzellen an und die wenig verkorkte Epidermis mit den Wurzelhaaren.

Mit Phloroglucin — Salzsäure färben sich die Wandungen der Erstlingsgefüße violett, die der Spätlinge noch nicht. Im Verlaufe des Wachstums werden die Gefäße erheblich vermehrt, im Centrum bilden sich Libriformzellen aus. Die Endodermis verholzt in außerordentlichem Maße, so daß die Lumina nur sehr klein werden. Zugleich erstreckt sich die Sklerose auch auf die angrenzenden ein bis zwei Reihen Rindenparenchymzellen, welche sich ebenfalls einseitig, und zwar an der nach

dem Centrum gelegenen Wand, verdicken. Ihre Form ist oval, radial gedrückt; die Lumina sind gleichfalls oval. Die Verdickungsschichten lassen sich in der Endodermis sowohl, wie im verdickten Rindenparenchym



Agropyrum repens.
(Teil des Querschnittes durch eine 0,3 mm starke Wurzel.)

v Gefäße, pc Pericambium, end Endodermis, rp Rindenparenchym.

deutlich wahrnehmen. Auch sind sämtliche Zellen mit Tüpfelkanälen versehen. Durch dieselben kommunizieren sämtliche Zellen in radialer Richtung unter einander und mit dem Pericambium.

#### Acorus Calamus,

Eine 0,28 mm starke Wurzel besitzt im Centrum wenige dünnwandige Elemente. Das Bündel ist tetrarch. Jeder Strahl umfaßt zwei Erstlingsgefäße von 3 bis 6  $\mu$  lichter Weite und je einen Spätling von 10 bis 16  $\mu$  Weite. Einer der Gefäßstrahlen ist in Verdoppelung begriffen, indem seitlich neue Erstlinge entstehen. Es ist dies die Art und Weise, in welcher die meisten, anfangs meist tetrarchen Bündel der Monokotylenwurzeln in polyarche Bündel (bis 50 und mehr) übergehen. Die später die Gefäße begleitenden Tracheïden finden sich in diesem Stadium noch nicht vor. Das Pericambium ist einzellreihig, die Zellen der Endodermis sind wenig gestreckt und ihre Radialwände in Verkorkung begriffen. Die Rinde umfaßt sechs bis acht Reihen parenchymatischer Zellen, deren äußere kleiner und starkwandiger sind als die übrigen, und die Epidermis.

Im Verlauf des Wachstums vermehren sich die Bündel auf zehn oder mehr; Mark und primäre Rinde vermehren sich ebenfalls. Später verkorkt auch die Endodermis vollständig.

#### Iris florentina.

Eine 0,2 mm starke Nebenwurzel ist tetrarch. Im Centrum liegt ein Gefäßs von 24  $\mu$  lichter Weite. Die Erstlingsgefäßse sind nicht deutlich strahlig angeordnet, sondern liegen in vier Gruppen zu je vier bis sechs vor dem Pericambium, dahinter je ein Spätling von ca. 10  $\mu$  lichter Weite. Die Zellen der Endodermis sind wenig gestreckt und noch dünnwandig, nur bei einigen vor den Siebteilen liegenden beginnt eine Verdickung von den Radialwänden aus platzzugreifen. Auf die Endodermis folgen zwei Reihen parenchymatischer Rindenzellen und die Epidermis mit den Wurzelhaaren.

Im Verlaufe des Wachstums tritt eine Vermehrung der Gefäßsbündel ein. Die Endodermiszellen verdicken sich erheblich, und zwar geben ihnen die Verdickungsschichten ein hufeisenförmiges Aussehen. Die Anzahl der Rindenzellreihen hat sich in einer 4 mm starken Wurzel nicht vermehrt. Im allgemeinen zeichnet sich die Wurzel dieser Pflanze durch Wenigzahl der Gefäße aus.

Der Bau der Hauptwurzeln unterscheidet sich kaum von dem der Nebenwurzeln. Nur tritt die Sklerotisierung der Endodermis später ein, da infolge des stärkeren Dickenzuwachses die Endodermis länger dem Wachstum zu folgen imstande sein muß. So ist die Endodermis einer zwölfstrahligen, 1,6 mm starken Hauptwurzel kaum stärker als die der oben beschriebenen 0,2 mm starken Nebenwurzel.

### Veratrum album.

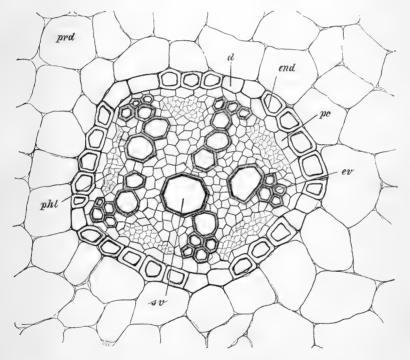
Die Wurzeln dieser Pflanze sind sehr reichstrahlig. Eine junge Wurzel zeigt neun Gefäßbündel, in welchen die Weite der Erstlinge 5 bis 10  $\mu$ , die der Spätlinge 24 bis 50  $\mu$  beträgt. Im Centrum liegt ein vielzelliges Libriformbündel. Die Gefäßse sind von Tracheïden umgeben. Die Wandungen der Endodermis sind einseitig, hufeisenförmig verdickt. Vor jedem der neun Gefäßstrahlen befinden sich je ein bis zwei unverdickte Durchlaßstellen. Die Rinde besteht aus dünnwandigen Parenchymzellen. Gegen die Peripherie sind durch Zerreißsung der Zellwände große Lücken entstanden, welche bis zur dritt-äußersten Zellreihe

507

reichen. Die drei äufseren Zellreihen sind wiederum unversehrt erhalten und von der einzellreihigen verkorkten Epidermis umgeben.

### Smilax Sarsaparilla.

Eine 0,35 mm starke Nebenwurzel ist pentarch. Spätlingsgefäße von 7 bis 18  $\mu$  lichter Weite sind bereits vorhanden und liegen in centripetaler Richtung hinter den Erstlingen, welche eine durchschnittliche Weite von 2 bis 5  $\mu$  haben. Holzzellen füllen den Raum zwischen



Smilax Sarsaparilla.

(Querschnitt durch eine 0,35 mm starke Nebenwurzel.)

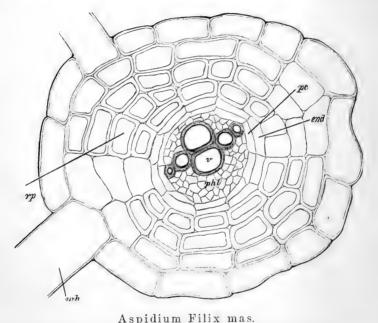
ev Erstlingsgefäße, sv Spätlingsgefäße, phl Siebteile, pc Pericambium, end Endodermis, d Durchlasszellen, prd primäre Rinde.

den Gefässen aus. Mark ist noch nicht vorhanden. Die Zellen der Endodermis sind bereits schwach verdickt, und zwar alle Seiten der Zellwände gleich stark. Jedem Gefässtrahl entspricht eine Durchlasstelle in der Endodermis.

Im Verlaufe des Wachstums werden die Siebteile durch den Zuwachs der Gefäße stark gedrückt. Die Verdickung der Endodermiszellen schreitet gleichmäßig weiter fort. In älteren Wurzeln wurden bis zu 18 Gefäßstrahlen angetroffen.

### Aspidium Filix mas.

Sämtliche untersuchte Wurzeln und Nebenwurzeln dieser Pflanze sind diarch.



(Querschnitt durch eine 0,1 mm starke Nebenwurzel.)

v Gefäse, phl Siebteile, pc Pericambium. end Endodermis. rp Rindenparenchym. nh Wurzelhaare.

Eine 0,1 mm starke Nebenwurzel besitzt sechs Gefäße. Dieselben nehmen eine sehr regelmäßige Stellung ein. Die beiden Erstlinge sind je 2,5  $\mu$  weit. In radial-centripetaler Folge dahinter liegen zwei Gefäße von je 5  $\mu$  lichter Weite. Hieran schließen sich im Centrum die zwei größten Gefäße an, welche jedoch nicht in der Richtung der Gefäßstrahlen aneinander stoßen, sondern in einer Richtung, welche dazu senkrecht steht. Ihre Weite beträgt je 15  $\mu$ . Sie sind den Siebteilen

unmittelbar benachbart. Das Pericambium ist einzellreihig, ebenso die Endodermis, beide aber zartwandig; auch scheint die Endodermis nicht verkorkt zu sein. Die der Endodermis benachbarten Zellen der primären Rinde, welche erhalten bleibt, sind tangential gestreckt und stark verkorkt. Nach dem Rande zu nimmt die Verkorkung ab. Die Epidermis trägt die Wurzelhaare. Auf die Gefässtrahlen laufen in der primären Rinde Rindenstrahlen zu, deren Zellen im Gegensatze zu den übrigen Zellen der Rinde nur schwach verkorkt sind.

# B. Monatsbericht.

## Pharmaceutische Chemie.

Über Atropin teilen Gehe & Co. in ihrem neuesten Handelsbericht unter anderem folgendes mit: "Als Atropinsulfat kam bisher allgemein ein Salz in den Handel," welches, durch die eine oder andere Methode aus der Belladonnawurzel gewonnen, stets ein Gemisch von sogenanntem leichten und schweren Atropin war. Je nachdem bei der Ausbringung des Alkaloids ein mehr oder minder großes Plus von Alkali und eine längere oder kürzere Einwirkungsdauer desselben auf das Rohmaterial stattfand, überwog die labile oder die stabile Form - Hyoscyamin oder Atropin - in dem Gemische, und demzufolge lag der Schmelzpunkt des Golddoppelsalzes zwischen dem des reinen Atropin-Golddoppelsalzes (136° bis 138° C.) und dem des reinen Hyoscyamin-Golddoppelsalzes (159° C.). Verschiedene Muster, welche von uns nach dieser Richtung untersucht wurden, zeigten einen Schmelzpunkt von 1500 bis 1530 C.

Das freie Alkaloid hingegen - Atropinum purum - wurde schon, bas freie Akatold ningegen — Arbeitung des Hyoscyamins in Atropin (Archiv Bd. 226, p. 617 u. 655) durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt lehrte, und bevor die Ergebnisse der Will-Schering'schen Arbeiten bekannt waren, sowohl als "schweres Atropin" — stabile Form mit dem Schmelzpunkte von 1150 C. —, wie auch als "leichtes", richtiger naturelles Atropin - labile Form mit dem Schmelzpunkte von 108° C. gehandelt, weil man bei der Fabrikation leicht das schwere Atropin von dem leichten zu trennen vermochte. Die verschiedenen Pharmakopöen, mit Ausnahme der jüngst erschienenen japanischen, beschränkten sich stets auf eine allgemeine Charakterisierung des als Atropinsulfat gebräuchlichen Präparates; nach ihnen war und ist das naturelle Atropinsulfat, also ein Gemisch von wechselnden Mengen leichten und schweren Atropins, durchaus probehaltig. Die japanische Pharmakopöe hat mit dieser Überlieferung gebrochen und will nur noch das aus dem schweren Atropin hergestellte Sulfat angewendet wissen. Sie gibt zwar keinen Schmelzpunkt des Golddoppelsalzes an, die Beschreibung desselben, namentlich hinsichtlich des matten Aussehens, läßt jedoch keinen Zweifel zu.

Um den verschiedenen Anforderungen gerecht zu werden, haben wir uns entschlossen, von jetzt ab sowohl das "Atropinum purum", als auch das "sulfuricum" in beiden Sorten zu führen, und zwar unter der Bezeichnung "verum" (Schmelzpunkt 114° bis 115° C.) und "naturale"

(Schmelzpunkt 106° bis 108° C.).

Nach den auf unsere Veranlassung von Dr. Christoph an zahlreichen gesunden und kranken Augen angestellten Versuchen besteht ein Unterschied in der Wirkung der beiden Präparate nicht, und es wäre sonach, falls sich nicht noch beim internen Gebrauche Unterschiede in der Wirkung herausstellen, nicht nötig, durch die Behandlung mit Alkalien oder Erhitzung über den Schmelzpunkt das ursprünglich gewonnene Basengemisch in schweres Atropin überzuführen." (Handelsbericht von April 1889.)

Cera amylata. Wachs in Pulverform, ein aus gleichen Teilen gelben Wachses und Reisstärke bestehendes Pulvergemisch, empfiehlt H. Hager als ein ebenso bequemes, wie bezüglich der arzeneilichen Wirkung völlig indifferentes Constituens für Pillen, besonders solche, die ätherische, fette oder empyreumatische Öle oder andere mit Wasser schwer oder nicht mischbare Substanzen, z. B. Extr. Filicis, Menthol, Guajakol, Kreosot etc., enthalten. Die damit hergestellten Pillen lassen sich auch sofort lackieren oder mit Kollodium überziehen. - Zur Darstellung des amylierten Wachses schneidet man reines Bienenwachs in ganz dünne Lamellen und lässt diese, vor Staub geschützt, auf einer Platte ausgebreitet bei gewöhnlicher Zimmertemperatur 8 bis 10 Tage stehen, um alle Feuchtigkeit abtrocknen zu lassen. Dann gibt man ein gleiches Gewicht völlig trockene Reisstärke in eine porzellanene Reibschale mit rauher Reibfläche und mischt die Wachsschnitzel nach und nach unter, indem man nicht zu rasch und ohne zu starkes Drücken reibt. Wärme ist zu vermeiden, die Verreibung geschehe möglichst bei einer Temperatur von 10° bis 12°. Das Pulvergemisch schlägt man durch ein feines Blechsieb und füllt es dann sofort in ein mit Kork fest verschlossenes Glasgefäß, welches man an einem kühlen und dunklen Orte aufbewahrt. (Pharm. Zeit. 34, p. 244.)

Kalium jodatum und Spiritus Aetheris nitrosi. J. Brucker macht darauf aufmerksam, daß in einer, die beiden vorgenannten Präparate enthaltenden Mischung sich, wenn der Spiritus Aetheris nitrosi auch nur eine ganz geringe Menge freier Säure enthält, Jod ausscheidet, wodurch die Flüssigkeit gelbbraun gefärbt wird. Sind nun gleichzeitig stärkemehlhaltige Substanzen zugegen, wie es z. B. im Decoctum Althaeae, Infusum Valerianae etc. der Fall ist, so tritt durch Bildung von Jodstärke eine tiefblaue Färbung auf. Es ist deshalb zu empfehlen, bei Anfertigung derartiger Mischungen sich vorher von der absoluten Neutralität des Spiritus Aetheris nitrosi zu überzeugen. (Pharm. Zeit. 34, p. 245.)

Über Narcein. Der Schmelzpunkt des Narceins wurde von Pelletier, dem Entdecker desselben, zu 92°, später aber von den meisten Seiten zu 145° angegeben; veranlaßt durch die verschiedenen Angaben hat E. Merck dieses Alkaloid einer näheren Untersuchung unterworfen.

Verfasser fand, daß von den im Handel befindlichen Sorten von Narcein die meisten zwischen 150° und 160° schmelzen, manche noch eine größere Differenz zeigen, stellte aber auch zugleich fest, daß das käufliche Narcein nicht die freie Basis allein ist, sondern neben letzterer erhebliche Mengen von salzsaurem Salz (in dem einen Falle von 14,5 Proz.), in selteneren Fällen auch essigsaures und schwefelsaures Salz enthält. Wirklich reines Narcein konnte Merck nur aus dem von ihm selbst

dargestellten Narceïnum hydrochloricum puriss. erhalten. Ein solches chemisch reines Narceïn schmilzt bei 170° bis 171° unter Gasentwickelung, was anzeigt, daß die Schmelztemperatur zugleich die Zersetzungstemperatur des Alkaloids ist: es besitzt, entgegen früheren Angaben, schwach alkalische Reaktion und zeigt so große Verwandtschaft zu Säuren, daß es im feuchten Zustande Spuren von Salzsäure schon aus der Luft anzieht. (Chem.-Zeit. 13, p. 525.)

Um in Rhizoma Veratri den Alkaloidgehalt festzustellen, werden nach A. Kremel 5 g der gepulverten Wurzel in einem Extraktionsapparate mit ca. 50 ccm einer aus gleichen Teilen Chloroform und absolutem Alkohol bestehenden Mischung erschöpft. Die Extraktionsflüssigkeit wird hierauf in einem Scheidetrichter mehrmals mit salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt, die saure Flüssigkeit gesammelt, wenn nötig filtriert, hierauf abermals in einen Scheidetrichter gebracht, mit Kalilauge alkalisch gemacht und dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wird schließlich in einem geradwandigen, tarierten Schälchen gesammelt, verdunsten gelassen, endlich bei 100° getrocknet und gewogen. Man erhält solcher Art aus guter Wurzel 1,3 bis 1,5 Gesamtalkaloide (Jervin und Veratroidin) in Form von weißen Schuppen und mikroskopischen Prismen. (Pharm. Post 22, p. 527.)

Zur Wertbestimmung des Succus Liquiritiae eignet sich nach A. Kremel am besten die Bestimmung des Glycyrrhizins. Man übergießt 5 g grob gestoßenen Succus mit 50 ccm Wasser, läßt unter häufigem Umrühren mehrere Stunden stehen, gibt nach erfolgter Lösung 50 ccm 90 proz. Spiritus hinzu, rührt gut um, läßt absitzen und filtriert durch ein kleines Faltenfilter. Der Zusatz von Spiritus befördert die Filtration, die sonst nur äußerst langsam vor sich geht, wesentlich. Man wäscht den Filterinhalt mit 40 proz. Spiritus gut nach und entfernt den Alkohol aus der Extraktlösung durch Eindampfen auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten versetzt man die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, wobei sich das Glycyrrhizin abscheidet. Dieses wird auf einem kleinen Filter gesammelt, mit Wasser gut nachgewaschen und nun auf dem Filter durch Auftropfen von Ammoniak in Lösung gebracht. Die ammoniakalische Glycyrrhizinlösung sammelt man in einem kleinen tarierten Glas- oder Porzellanschälchen, bringt im Wasserbade zur Trockne, trocknet schliefslich bei 1000 und wägt. - In 5 vom Verfasser untersuchten Sorten von Succus Liquiritiae schwankte der Glycyrrhizingehalt zwischen 5,88 und 11,90 Proz. Bemerkenswert ist noch, daß der Aschengehalt von Succussorten mit geringem Glycyrrhizingehalt meist bedeutend niedriger ist als der von guten Handelssorten und dass die Asche der letzteren stets stark alkalisch reagiert, während die Asche minderwertiger (verfälschter) Sorten häufig neutral reagiert. (Pharm. Post 22, p. 194.)

Thiol und Ichthyol. Die Darstellung des Thiols (Archiv, 1. Januarheft, p. 34) im großen hat zu Präparaten geführt, welche von ziemlich gleichmäßiger Zusammensetzung und Reinheit sind und sich nach den von L. Reeps und E. Buzzi angestellten Versuchen in ihrer therapeutischen Wirkung als völlig identisch mit dem Ichthyol erweisen. Thiol sowie Ichthyol sind Gemenge geschwefelter, ungesättigter Kohlenwasserstoffe, welche durch Behandlung mit Schwefelsäure wasserlöslich gemacht (sulfoniert) sind; das wesentliche in dem Präparate ist daher der darin enthaltene wasserlöslich gemachte Schwefel. Das jetzt dargestellte Thiol ist frei von sauren Körpern, die als Verunreinigung von der Bereitung her demselben früher beigemengt waren, ebenso enthält es keine Salze mehr, die von der Absättigung und dem Aussalzen herrührten. Vor allem zeigt

es nicht mehr den unangenehmen Geruch, den die flüchtigen Beimengungen geschwefelter Rohöle besitzen; der Geruch des gereinigten Thiols ist schwach bituminös, gar nicht widerwärtig, der Geschmack ist

bitterlich und adstringierend.

Gegenwärtig gelangt das Thiol in zwei Formen in den Handel, als: 1. Thiolum liquidum; eine etwa 40 proz. wässerige Lösung von der Konsistenz eines dicken Syrups vom spez. Gewicht 1,080 bis 1,081 bei 15° C. 2. Thiolum siccum; das zur Trockne gebrachte flüssige Thiol in Form braunschwarzer, glänzender Lamellen. Die Beseitigung aller das Thiol verunreinigenden Salze ermöglicht die Eintrocknung und die Beständigkeit in fester Form. Zur bequemeren Verwendung wird das trockne Thiol zu einem staubfeinen, dunkelbraunen Pulver zerrieben. Das trockne Thiol ist in Wasser völlig und unzersetzt löslich, der adstringierende Thiolgeschmack kommt in dieser Form besonders zur Geltung. Es eignet sich namentlich für innere Darreichung und zu Streupulvern, welche mit 10 bis 20 pCt. Thiolgehalt mit Amylum, Talcum, Bismutum subnitricum, Zincum oxydatum u. dergl. hergestellt werden können. (Durch Pharm. Centralh.)

Unguentum Diachylon. Von derselben Stelle aus (kaiserl, königl. Hofapotheke in Wien), von der die Diachylonsalbe seinerzeit durch Hebra ihren Eingang in den Arzeneischatz gefunden hat, empfiehlt A. Kremel folgende, sich bereits durch einige Jahre vorzüglich bewährt habende Vorschrift: 1 Teil Bleiglätte wird mit 2 Teilen Schweinefett und 2 Teilen Olivenöl in bekannter Weise unter entsprechendem Wasserzusatze bis zur vollkommenen Verseifung und Verdunstung des Wassers gekocht; hierauf wird die Salbe koliert, nach dem Abkühlen durch gelindes Rühren zu einer gleichmäßigen, nahezu weißen Salbe ausgerührt und mit der nötigen Menge Lavendelöl versetzt. - Eine so bereitete Salbe übertrifft in Bezug auf Konsistenz und Homogenität andere Präparate ganz bedeutend und lässt kaum etwas zu wünschen übrig; dass sie nicht auch unbegrenzt haltbar ist, liegt in der Natur der Sache. (Pharm. Post 22, p. 226.)

Zur Prüfung von Unguentum Hydrargyri einereum wägt man nach H. Unger 10 g der Salbe in eine etwa 300 ccm fassende Porzellanschale, fügt 50 ccm weingeistige volumetrische Kalilauge hinzu und verseift auf dem Wasserbade; wenn zur Herstellung der Salbe reines Fett und Talg verwendet werden, resultiert schnell eine klare Seifenlösung. Man gibt nun etwas heißes destilliertes Wasser hinzu und titriert nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit volumetrischer Salzsäure zurück. Da für 10 g reines Schweinefett und ebenso für Talg im Mittel 35 ccm volumetrischer Kalilauge, für 33½ proz. Quecksilbersalbe also ca. 23 ccm gebraucht werden, so hat man auch an der Zahl der verbrauchten Kubikcentimeter Kalilauge einen sicheren Anhalt für die Reinheit und den richtigen Gehalt der Seife. Außerdem läfst sich das Quecksilber leicht auf einem kleinen Filter sammeln, auswaschen und wägen; das Gewicht desselben beträgt bei 10 g richtig bereiteter Salbe 3,3 bis 3,4 g. (Pharm. Centralh. 30, p. 213.)

Eine ähnliche, aber sich nur auf die Feststellung des richtigen Gehaltes an Quecksilber beziehende, Prüfung gibt A. Kremel an. Man bringt 3 g Quecksilbersalbe in ein gewogenes Kölbchen und verseift auf dem Wasserbade mit 50 ccm alkoholischer Kalilauge. Die klare Seifenlösung gießt man vom abgeschiedenen Quecksilber ab, was sich sehr leicht bewerkstelligen läfst, spült dann das Kölbehen unter leichtem Erwärmen noch einige Male mit Alkohol aus, wäscht mit Ather nach, trocknet bei ganz gelinder Temperatur und wägt schliefslich. Gewicht des im Kölbehen zurückgebliebenen Quecksilbers muß bei vorschriftsmäßiger Salbe genau 1 g betragen. (Pharm. Post 22, p. 227.)

Auch E. Dieterich hat ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung des metallischen Quecksilbers in der Quecksilbersalbe ausgearbeitet. Darnach übergießt man in einem kleinen tarierten Becherglase 1 g der zu prüfenden Quecksilbersalbe mit einer Mischung aus 60 g Äther, 5 g Spiritus und 6 bis 8 Tropfen Salzsäure, erwärmt gelinde bis zur Lösung der Salbe, bedeckt dann das Becherglas mit einem Uhrglase und lässt absetzen. Man giefst nun die Flüssigkeit vorsichtig von dem metallischen Schlamme ab, wäscht diesen mit der angegebenen Mischung und schließlich mit Ather aus. Hierauf trocknet man das Becherglas bei 30 bis 400 und bestimmt das zurückbleibende Quecksilber durch Wägen. Von 33½ proz. Quecksilbersalbe werden im Durchschnitt 32,6 Proz. Quecksilber erhalten. Die Salzsäure befördert das Abscheiden des fein verteilten Quecksilbers außerordentlich, wirkt aber keineswegs lösend auf dasselbe. Will man noch die Beschaffenheit des zur Salbe verwendeten Fettes kontrollieren, so dampft man die Ätherlösung ab; bei reinem Fett und Talg verbleibt ein völlig weißer Rückstand, (Helfenberger Annalen 1888.)

Vinum Chinae. Einen allen Anforderungen an Wirksamkeit und Haltbarkeit (vergl. Archiv, Band 225, S. 218, 497, 692) entsprechenden Chinawein erhält man, wenn man nach A.Kremel wie folgt verfährt: 500 g gröblich gepulverter bester Chinarinde werden mit 50 g Kalkhydrat gemischt und hierauf mit 500 g 70 proz. Weingeistes übergossen. Man läfst die Mischung wohl verschlossen zwei bis drei Tage stehen, gibt dann 10 l Wein hinzu und läßt abermals unter öfterem Umschütteln mindestens acht Tage lang macerieren. Nach dieser Zeit filtriert man, setzt auf je 1000 g Filtrat 7 g Weinsäure hinzu, läfst nochmals acht Tage lang stehen und filtriert von neuem. — Der so erhaltene Chinawein ist vollkommen klar, bleibt auch unbegrenzt lange klar und hat neben einem ausgesprochenen Chinarindengeschmack vollkommen den Geschmack des Ansatzweines beibehalten. (Pharm. Post 22, p. 227).

Nachweis der salpetrigen Säure im Trinkwasser. Im Anschluß an die Mitteilung von Mousset (Archiv, 1. Maiheft) macht B. Proskauer noch auf einen Umstand aufmerksam, der beim Nachweise der salpetrigen Säure im Wasser berücksichtigt zu werden verdient, dass man nämlich das Wasser sofort nach seiner Einlieferung ins Laboratorium sowohl auf Nitrite als auch auf Nitrate und Ammoniak untersuchen soll. Es sind dem Verfasser vielfach Wässer durch die Hände gegangen, welche, bald nach der Entnahme untersucht, Salpetersäure, aber keine salpetrige Säure enthielten; nach längerem Stehen hatte sich auf Kosten der Salpetersäure salpetrige Säure gebildet, deren Menge immer mehr zunahm, wogegen die erstere vollkommen verschwand. Auch wurde ein Wasser beobachtet, dessen Gehalt an Ammoniak mit der Zeit abnahm, während der an Nitriten und Nitraten zunahm. In einem anderen Falle wurde bei der ersten Untersuchung eines Wassers salpetrige Säure und kein Ammoniak gefunden, bei einer zweiten und dritten Prüfung aber das Umgekehrte konstatiert. (Pharm. Centralh. 30, p. 259). G. H.

### Vom: Auslande.

Stevens hat interessante Untersuchungen angestellt über Pfefferminzöl und Verfälschung desselben teils durch Zusatz von Kampferöl, teils durch Entmentholisierung. Zur Feststellung der Anwesenheit von Kampferöl empfiehlt Stevens, 1 Tropfen des zu untersuchenden Pfefferminzöles mit 4 g Salpetersäure (von 0,142 spez. Gewicht) zu mischen und einige Minuten stehen zu lassen. Bei Abwesenheit von Kampferöl

wird die Mischung gelb werden und diese Farbe beibehalten, sind dagegen auch nur 5 Proz. des genannten Fälschungsmittels vorhanden,

so wird die Mischung innerhalb 15 bis 20 Minuten rot werden.

Ferner stellte Stevens fest, daß Jod durch Pfefferminzöl entfärbt wird. Mit Hilfe volumetrischer Jodlösung (12,66 Jod, Spiritus q. s. ad litram) gibt Stevens folgende Methode an: 2 ccm Öl, 5 ccm Jodlösung, 10 ccm Weingeist mischt man, läßt 10 Minuten stehen und titriert das noch im Überschuß vorhandene Jod durch Natziumhyposulfit zurück. Da jedoch die weingeistige Jodlösung selbst nach 10 Minuten in einigen Fällen noch keine Wirkung auf Pfefferminzöl zeigte, so wurden auch mit wässeriger volumetrischer Jodlösung (12,66 Jod, 18 Jodkalium, Aqua q. s. ad litram) Versuche angestellt, die eher zum Ziele führten. Die in dieser Hinsicht gemachten Beobachtungen finden sich auf der zweiten Tabelle zusammengestellt.

Mischungen von reinem Pfefferminzöl mit gebräuchlichen Fälschungsmitteln einer Temperatur von - 25 °C. ausgesetzt, führten zu folgenden Resultaten:

| Art der Fälschung:                      | 5 Proz.         | 10 Proz.               | 25 Proz. |  |  |
|---|-----------------|------------------------|----------|--|--|
| Alkohol Oil of Pennyroyal (Ol. Pulegii) | flüssig<br>fest | flüssig<br>nahezu fest | flüssig  |  |  |
| Kampferöl                               | 77              | 77                     | 27       |  |  |
| Terebinthina                            | "               | , ,                    | 37       |  |  |

| Handelssorten:                                | er Polarisation:         | Kälte-<br>mischung<br>von —25° C. | Salpeter-<br>säure-<br>Reaktion<br>auf<br>Kampferöl | 1 ccm<br>farbt<br>volus<br>Jodlo<br>wein-<br>geist.:<br>ccm | metr.                |
|---|--------------------------|-----------------------------------|---|---|----------------------|
| 1. Reines Pfefferminzöl                       | <b>—5</b> 5              | fest                              | gelb  | _   |                      |
| 2. " " " " " " " " " " " " " " " " " " "      | $-44 \\ -38$             | 27                                | "   | 1,5   | 30                   |
| 4. No. 1, von Menthol befreit                 | -34                      | schwach krystallinisch            | n   | 1,6   | 33                   |
| 5. Öl des Handels                             | $-30 \\ -34$             | halbfest<br>nahezu fest           | rot<br>schwach rot                                  | 0,85  | -                    |
| 6. , , , , ,                                  | -25                      | trübe                             | rot   | 1,55  | _                    |
| 8. " " "                                      | -48                      | halbfest                          | gelb  | -   | -                    |
| 10. ", ",                                     | $-57 \\ -48$             | fest                              | 27  | _   | _                    |
| 11. , , , , , , , , , , , , , , , , , ,       | -25                      | trübe                             | rot   | -   | -                    |
| 12.<br>13. 2 Teile Spiritus, 1 Teil Menthol   | <b>-48</b><br><b>-33</b> | <u>"</u>                          | gelb  | ohne  | 0,3                  |
| 14. Mentholfreies Ol: 2 Teile, Men-           |                          | _                                 | .,  | 4   | 00.1                 |
| thol: 1 Teil                                  | -55 + 53                 | _                                 | n   | $\begin{array}{c} 1 \\ 0,2 \end{array}$                     | $\frac{22,1}{9,7}$   |
| 16. Roh - Kampferöl                           | +29                      | _                                 | rot   | 0,7   | _                    |
| 17. Reines Kampferöl                          | +34                      | -                                 | 27,13   | ohne  | 9,1                  |
| 18. Terpentinöl                               | $^{+31}_{-29}$           |                                   | gelb  | 1,1   | 24                   |
| 20. No. 3: 3 Teile, Kampferöl: 1 Teil         | -31                      | _                                 | rot   | 1,4   | $\tilde{2}\tilde{3}$ |
| 21. No.3: 3 Teile, Terebenthina: 1 Teil       | -32                      | _                                 | gelb  | 1,6   | 24,2                 |
| (Proceedings of the Amer. Pharm. Association) | De                       | troit 1888.)                      |   | L. $R$  | **                   |

Über die schwarzen Gewässer der Aquatorialgegenden teilen A. Muntz und V. Marcano einige Beobachtungen mit. In den Äquatorialgegenden Südamerikas finden sich Wasserläufe (z. B. gewisse Nebenflüsse des Orinokos und des Amazonenstromes), die eine mehr oder weniger dunkle, gelbbraune Farbe besitzen, nichtsdestoweniger sind dieselben von schönster Klarheit und sehr angenehmem Geschmack und werden mit Vorliebe getrunken. Eine Analyse des Wassers ergab pro Liter 0,028 organische Substanz, die fast ausschließlich aus jenen braunen, noch wenig bekannten Säuren bestand, die sich in Torfgegenden vorfinden. Sie verleihen dem Wasser seine saure Reaktion und sind darin in freiem Zustande enthalten. Es enthält keinen Kalk (weniger als 0,001 g pro Liter), keine Nitrate und nicht mehr als 0,016 g Mineralstoffe pro Liter, bestehend aus Kieselerde, Oxyden des Eisens und Mangans, Thonerde, Kalium und Spuren von Ammoniak.

Die Farbe des Wassers entsteht durch die Auflösung der freien Humussäuren, die durch die Zersetzung vegetabilischer Stoffe in dem kalkfreien Granitboden gebildet werden. Werden diese schwarzen Gewässer mit anderem, farblosen Wasser gemischt, so verschwindet die Farbe, da der Kalkgehalt des letzteren die freie Säure neutralisiert. Trotz des großen Gehalts an organischen Stoffen sind diese Gewässer infolge ihres Säuregehaltes sehr gut haltbar. (Ac. de sc. 106, 908, 1888,

durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 120.)

Darstellung von Sauerstoff aus Natronlauge, Brom und Kupfersulfat von Dr. G. Denigès. In einen Kolben von ca. <sup>1</sup>/<sub>4</sub> l Inhalt werden 40 ccm Seifensiederlauge, ein gleiches Volumen Wasser und 2 oder 3 ccm konzentrierte Kupfersulfatlösung gebracht; das gebildete Kupferoxydhydrat wird von dem Überschuß des Alkalis gelöst, die blaue Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt, dann vom Feuer entfernt und der Kolben mit einem doppelt durchbohrten Stöpsel versehen. In der einen Öffnung steckt eine mit einem Hahn versehene Röhre, in die 10 ccm Brom gebracht werden, der Hahn wird so gestellt, daß das Brom tropfenweise zur alkalischen Kupferlösung zugefügt werden kann. Es entsteht auf diese Weise ein regulierbarer Sauerstoffstrom, der durch ein Ableitungsrohr in einen Recipienten geleitet werden kann. Die Temperatur des Kolbeninhalts soll immer 60° bis 80° betragen, der Prozefs verläuft nach der Gleichung  $2Br + 2NaOH = BrNa + H_2O + BrONa$ . BrONa zerfällt bei Gegenwart des Kupferoxyds in BrNa und O.

Es findet derselbe Vorgang statt wie bei der Spaltung der Hypochlorite bei Gegenwart von Kobaltoxyd in Chlor und Sauerstoff, beruhend auf der Bildung eines unbeständigen Metallsuperoxydes, welches gewissermaßen die Entwickelung des Gases vermittelt. Auch bei obigem Verfahren der Sauerstoffdarstellung kann das Kupfersalz durch ein Kobalt- oder Nickelsalz ersetzt werden. Aus 29 g Brom wurden 1800 ccm Sauerstoff erhalten; dem Gewichte nach somit  $1.8 \times 1.43 = 2.574$  oder

abgerundet 2,6 g.

Nach der Theorie müßten bei Anwendung von 29 g Brom 2,9 g Sauerstoff erhalten werden:

$$\frac{2Br}{160} + 2NaOH = \frac{O}{16} + H_2O + 2BrNa.$$

Die Ausbeute betrug 2,6 g, somit ca. 90 Proz. der theoretischen Berechnung. (Soc. de pharm. de Bord. 1889, durch Journ. de Pharm. et de Chim. J. Sch. T. XIX, 1889, p. 303.)

G. Gaglio studierte das Naphtalin in pharmakologischer Hinsicht und fand es vorzüglich in Dosen von 1 bis 3 g als Anticholericum im ersten

Stadium der Krankheit. Auf Veranlassung von Gaglio machte Pernic e Versuche bezüglich der Wirkung des Naphtalins auf Bakterienkulturen und fand, daß es zu 1 Proz. dem Nährboden beigemischt, die Entwickelung der Bazillen verzögerte, zu 5 bis 10 Proz. die Entwickelung hemmte, während 15 bis 30 Proz. dieselbe für immer aufhoben. (Lo Sperimentale, durch Annali di Chim. e di Farmac., Gennaio 1889, No. 1.)

F. Hennessy erhielt durch Destillation des Krautes von Lycopus virginicus ein ätherisches Öl von gelber Farbe. Kaltes Wasser entzog der Droge 10 Proz. eines Gemenges, in dem Eiweißs, Gummi, etwas Gerbstoff und Extraktivstoff nachgewiesen wurde. Alkohol löste 12 Proz. eines Gemisches von Chlorophyll, Harz, bitterem Extraktivstoff. (Amer. Journ. of Pharm. No. 2, Febr. 1889.)

John Rea bestimmte im kalten Infuse der Stigmata Maydis den Zuckergehalt zu 0,88 Proz.; nach dem Kochen des Infuses mit Salzsäure wurde 1,42 Proz. Zucker gefunden. (Amer. Journ. of Pharm. No. 2, Febr. 1889.)

Die Hippursäure ist nach Dr. Poulet in größerer Menge im Magensaft vorhanden, als Salzsäure. Die Reaktion mit Günzburg's Reagens (Phloroglucin-Vanillin) tritt bei Anwesenheit von Salzsäure bei 75°C. ein, während Hippursäure 105°C. erfordert, wie Poulet festgestellt hat. Beziehentlich der Silberverbindungen hat Poulet daran erinnert, daß das Chlorid zwar schnell violett, aber wenn geschmolzen, nicht reduziert wird, während das Silberhippurat braun wird und sich beim Erhitzen rötet. Poulet fand endlich, daß der Niederschlag, welcher im Magensaft mit Silbernitrat erhalten wurde, sich wie Silberhippurat verhielt.

(Die Nachprüfung dieser Reaktionen ist dringend zu empfehlen.

Der Ref.) (Drugg. Circular, durch Drugg. Bullet. No. 2, Febr. 1889.)

L. Balbiano studierte die Pyrazolbenzoësäuren und stellte durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung aus p-Tolylpyrazol die bei 264° schmelzende p-Pyrazolbenzoësäure, aus o-Tolylpyrazol die bei 138,5° schmelzende o-Pyrazolbenzoësäure her. Der Äthyläther der p-Säure krystallisiert in weißen, bei 61,5° schmelzenden Nadeln, der Äther der o-Säure dagegen stellt eine gelbe, ölige, bei 309° siedende Flüssigkeit vor. Das Na-Salz der p-Säure ist wenig löslich, das der o-Säure leicht löslich in Wasser. — Das Ba-Salz der p-Säure krystallisiert in weißen, glänzenden Blättchen, das der o-Säure in harten, abgeplatteten Prismen; ersteres wenig, letzteres leicht löslich in Wasser. Die Ag-Verbindung ist bei der p-Säure ein weißer, käsiger Niederschlag, der bei der o-Säure in glänzenden, in Wasser löslichen Warzen krystallisiert; ebenso ist die Hg-Verbindung der p-Säure ein weißer, amorpher, unlöslicher Niederschlag, während das Hg-Salz der o-Säure in kleinen weißen Warzen krystallisiert. (Annali di Chim. e di Farmac., Gennaio 1889, No. 1.)

Rutherford Hill kritisiert die verschiedenen Darstellungsmethoden der Tinctura Quillajae und empfiehlt, dieselbe kalt — nicht, wie die Pharmakopöe der Vereinigten Staaten vorschreibt, durch Kochen — herzustellen nach folgender Methode durch Perkolation:

(Pharm., Journ. et Transact. No. 972, 9. Febr. 1889.)

L. R.

Amorphes Wismut wurde von F. Hérard nach derselben Methode dargestellt, nach welcher amorphes Antimon erhalten wurde.

Reines krystallisiertes Wismut wurde in einem Stickstoffstrome zur lebhaften Rotglut erhitzt, es bildeten sich grünliche Dämpfe, die sich in dem kühleren Teile des Apparates in Form eines grauen Pulvers absetzten. Unter dem Mikroskop zeigte dieses Pulver ähnlich dem amorphen Antimon und Arsen die Form kleiner zu einem Kranze vereinigter Kugeln. Ebenso wie bei der Darstellung des amorphen Antimons ist eine Atmosphäre aus reinem Stickstoff nötig, andere Gase, wie Wasserstoff, Kohlenoxyd, sind unbrauchbar. Die Analyse des Pulvers ergab 99,5 bis 99,7 Proz. reines Wismut, die fehlenden 0,3 bis 0,5 Proz. sind Sauerstoff; denn beim Erhitzen des grauen Pulvers in einem Wasserstoffstrome verliert es durchschnittlich 0,4 Proz. von seinem Gewicht, während eine entsprechende Menge Wasser gebildet wird.

Das Pulver ist demnach ein Gemenge von Wismut und Wismutoxyd, eine Thatsache, durch die zwar der hohe Schmelzpunkt von 410° (anstatt 247° für krystallisiertes Wismut) erklärt werden kann, die aber nicht die zu 9,483 bestimmte Dichte erklären kann, indem ein obigem Pulver entsprechendes Gemenge von krystallisiertem Wismut und Wismutoxyd eine Dichte von 9,665 aufweist. Es ist deshalb anzunehmen, daß sich das Wismut in dem grauen Pulver in amorphem Zustande befindet.

Das amorphe Wismut ist entsprechend der äußerst feinen Verteilung, in der es sich befindet, gegen Reagentien empfindlicher als das krystallisierte Wismut; von Salpetersäure wird es so rasch angegriffen, daß es augenblicklich verschwindet. (Ac. de sc. 108, p. 293, 1889, d. Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 302.)

J. Sch.

Über die Qualität des Chininsulfates berichten H. Paul und J. Cownley, welche zahlreiche Analysen von Handelssorten ausgeführt haben, wie folgt:

| No.  | Krystallwasser | Chininsulfat   | Cinchonidin-<br>sulfat  |
|--|----------------|--|---|
| 1. 2. 3. 4. 5. 6. 7, 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. | 12,70          | 91,39 79,68 80,93 84,34 85,57 76,72 75,80 81,00 87,69 85,56 81,73 81,34 77,7 77,35 74,96 75,87 78,69 79,28 81,04 73,33 83,96 | 1,32<br>3,77<br>-,40<br>9,07<br>9,85<br>5,33<br>1,58<br>-,440<br>3,36<br>7,64<br>7,30<br>12,34<br>8,30<br>6,08<br>5,80<br>5,80<br>11,60<br>3,50 |
| 22.<br>23.   | 15,13<br>15,50 | 75,60<br>79,30   | 9,27<br>5,20  |

(Pharm. Journ. et Transact. No. 974, 23. Febr. 1889.)

E. M. Holmes, der unermüdliche Kurator des Gesellschafts-Museums, berichtet über neue Safranverfälschungen durch Beschwerung mit löslichen Salzen. Die Untersuchung der Asche, die nach der Pharmakographia bei echtem Safran 5 bis 6 Proz. nicht übersteigen darf, während von der deutschen Reichspharmakopöe bis 8 Proz. zugelassen werden, ist von der größten Wichtigkeit. Das Verpuffen bei der Einäscherung von Safran deutet auf Beschwerung mit Salpeter hin, der ja auch im kalten Auszug mittels der Ferrosulfatschwefelsäurereaktion leicht nachgewiesen werden kann. (Pharm. Journ. et Transact. No. 974, 23. Februar 1889.)

Über eine Vergiftung durch Sassafrasöl berichtet Dr. Allright. Die Erscheinungen waren nach Einnahme eines Theelöffels des Öles zuerst Hallucinationen, dann Erbrechen und Bewußtlosigkeit. Nach zwei Stunden waren die Extremitäten kalt, der Puls kaum fühlbar, die Pupillen erweitert. Nachdem der Patient den größten Teil des Öles gebrochen, gesundete er am nächsten Tage nach dem Gebrauch von Stimulantien wieder. Es wäre von großem Interesse, zu erfahren, welchem Bestandteile des Öles die beobachteten Symptome zukommen, nachdem man weiß, daß gerade das australische Sassafrasöl (von Atherosperma moschatum) weitergehende Herzdepressionen hervorruft, als andere Sassafrasöle. (Therap. Gaz., Januar 1889, durch Pharm. Journ. et Transact. No. 975, 2. März 1889.)

In Kalifornien bedroht ein aus Australien eingeschlepptes Insekt — Icerya Purchasii — die Existenz der Orangenbäume. Coquillet hat Versuche angestellt, welche — was freilich nicht zu bezweifeln war — die Nützlichkeit der Blausäure für Tötung der Insekten erwiesen, ohne daß gleichzeitig die Bäume unter dem Gifte litten. Bedauerlicherweise ist die Handhabung eines Apparates, in welchem aus Cyankalium und Schwefelsäure Blausäure entwickelt wird, für den Operierenden nahezu gleich gefährlich wie für die Insekten selbst. (Gard. Chron., Februar 16, 1889, durch Pharm. Journ. et Transact. No. 975, 2. März 1889.)

Vor kurzem haben wir schon berichtet über verschiedene gefälsehte Evonyminsorten des Handels, die von einem englischen Kollegen untersucht waren. Heute ist im Nachtrag noch mitzuteilen, daß eine Evonyminsorte mit 50 Proz. Lykopodium verfälscht war; letzteres war auch der Grund des Vorhandenseins von fettem Öl in der fraglichen Sorte. Das so verfälschte Evonymin gab nur 2 Proz. Asche, in welcher Kalk und Spuren von Eisen gefunden wurde. (Pharm. Journ. et Transact. No. 977, 16. März 1889.)

S. Lawrence stellte eine Reihe von Versuchen an, um festzustellen, welches Mittel für die pharmaceutische Praxis das geeignetste sei, um Bismutsubnitrat am gleichmäßigsten in wässerigen Flüssigkeiten zu suspendieren. Er versuchte Gummischleim, Tragacant, Zuckersyrup und Glycerin und kommt zum Schlusse, daß letzteres das geeignetste Mittel sei, um zum Ziele zu kommen, wenn auf je 1 Teil Bismutsubnitrat 4 Teile Glycerin angewendet werden.

(Für deutsche Verhältnisse nicht angehend, da der deutsche Apotheker keinenfalls ohne Wissen des Arztes lediglich aus äußeren Gründen eine gewisse Menge eines unter Umständen wirkungsvollen Mittels, wie es das Glycerin ist, einer Arzenei zufügen darf. Referent.) (Pharm. Journ.

et Transact. No. 978, 23. März 1889.)

Unter dem Namen "Heavy Calcined Magnesia" (schwere gebrannte Magnesia) wurde von einem amerikanischen Importhause ein Präparat in den Handel gebracht, welches sich bei äußerlich schönem Aussehen nach vorgenommener Analyse als aus

79,00 Proz. Calciumsulfat, 20,70 "Wasser, 0,30 "Magnesia

bestehend erwies! (Amer. Journ. of Pharm. Vol. 19 No. 3, March 1889.)

Joseph W. England hielt einen Vortrag über Senftinktur, Anwendung, Wirkung etc. derselben und empfiehlt zur Herstellung derselben, die durch Pressen vom größeren Teile des fetten Öles befreiten schwarzen Senfsamen (8 troy-ounzes) mit 2-fluid. Unzen Wasser und Alkohol (q. s. ad 1 qt) auszuziehen. Die Samen werden natürlich zuerst mit dem Wasser angerührt, um die Entwickelung des Senföles zu ermöglichen, und zuletzt der Alkohol zugesetzt. Die so bereitete Tinktur ist klar, gelblich gefärbt und hat den charakteristischen Senfölgeruch in hohem Maße. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Tinktur schwach opalisierend oder milchig durch Ausscheidung geringer Mengen fetten Öles. Die Dosis für den innerlichen Gebrauch ist zu ½ bis ½ bis 1 Theelöffel angegeben. (Americ. Journ. of Pharm. Vol. 19 No. 3, March 1889.)

Prof. Maisch bespricht die Senfpräparate für den innerlichen Gebrauch und macht auf den Wert derselben aufmerksam. Ältere Pharmakopöen hatten einen Vinum sinapios, ein Serum lactis cum sinapi, einen Syrupus Sinapis etc. und ist Maisch der Ansicht, daß die Präparate wohl verdienen, von Seiten der Ärzte benutzt zu werden. (Americ. Journ. of Pharm. Vol. 19 No. 3, March 1889.)

Beckwith stellte Versuche an behufs Bereitung des Extractum fluidum Apocyni und fand, dass eine Mischung, bestehend aus 3 Teilen Alkohol und 1 Teil Wasser mit 10 Proz. Glycerin, das geeignetste Menstruum sei zur Herstellung des rationellen Fluidextraktes. (Americ. Journ. of Pharm. Vol. 19 No. 3, March 1889.)

Für Unguentum Aquae Rosae gibt Stengelin eine Vorschrift welche ein vorzügliches Produkt liefert:

(Americ. Journ. of Pharm. Vol. 19, No. 3, March 1889.)

- E. Modigliano berichtet über seine Versuche, anorganische Salze in durch Gallenfarbstoff stark gefärbtem Harne nachzuweisen. Er fand, daß Kaliumpermanganat ein geeignetes Mittel sei, den Farbstoff zu zerstören. Zu je 1 ccm Harn sind 2 Tropfen Salpeter- oder Salzsäure und 2 Tropfen einer 4 proz. Permanganatlösung zu geben, worauf die Entfärbuug bald eintritt. In dem so präparierten Harne, welcher vollständig klar und fast farblos wie diabetischer Harn ist, lassen sich die anorganischen Verbindungen (Sulfate, Phosphate etc.) wie üblich bestimmen. (L'Orosi, Gennaco 1889, No. 1.)
- P. Giacosa hat die Empfindlichkeit verschiedener Farbstoffe freien Säuren gegenüber geprüft. Er verwendete die Farbstofflösungen in 0,025  $^0$ / $_{00}$  Lösung in Wasser und verdünnte zu jedem Versuche je 1 ccm mit 10 ccm Wasser. G. erhielt dabei folgende Werte:

### 1. Versuche mit Methylviolett:

| <sup>1</sup> / <sub>10</sub> -Normalsäure   | Verwendete<br>Menge zur Er-<br>zielung der<br>Endreaktion              | Äquivalent<br>in Grammen   |
|---|--|--|
| $\begin{array}{c} HCl \\ H_2SO_4 \\ HNO_3 \\ H_3PO_4 \\ Ac, \ tartar, \\ citric. \\ o xalic. \\ lactic. \\ formic. \end{array}$ | 0,2 ccm<br>0,3 "<br>0,2 "<br>0,5 "<br>0,6 "<br>0,4 "<br>0,7 "<br>0,8 " | 0,0072<br>0,0147<br>0,0126<br>0,0163<br>0,0375<br>0,0576<br>0,0180<br>0,315<br>0,368 |

# 2. Versuche mit Tropaeolin:

| <sup>1</sup> / <sub>10</sub> -Normalsäure  |  |  |  |  |  |  | į |  | 1 | 1 | Menge<br>zielu  | endete<br>zur Er-<br>ng der<br>eaktion | Äquivalent<br>in Grammen   |  |  |
|--|--|--|--|--|--|--|---|--|---|---|---|--|--|--|--|
| HCl<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>HNO <sub>3</sub><br>H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>Ac. tartar.<br>, citric.<br>, oxalic.<br>, lactic.<br>, formic. |  |  |  |  |  |  |   |  |   |   | 0,2<br>0,3<br>0,2<br>0,3<br>0,4<br>0,5<br>0,2<br>0,4<br>0,6 | cem                                    | 0,0072<br>0,0147<br>0,0126<br>0,0097<br>0,0300<br>0,0480<br>0,0090<br>0,0180 |  |  |

# 3. Versuche mit Kongorot.

| <sup>1</sup> / <sub>100</sub> -Normalsäure   | Verwer<br>Menge z<br>zielung<br>Endrea | ur Er-                          | Äquivalent<br>in Grammer |  |   |
|--|--|---------------------------------|--------------------------|--|---|
| HCl H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> HNO <sub>3</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Ac tartar  citric  oxalic  slactic  formic  acetic. |  | 0,2<br>0,2<br>0,2<br>0,3<br>0,3 | em                       | 0,00072<br>0,00098<br>0,00126<br>0,00064<br>0,00225<br>0,00185<br>0,00135<br>0,00185<br>0,00082<br>0,00180 | : |

Wegen der außerordentlichen Empfindlichkeit des Kongorotes wurden für dasselbe <sup>1</sup>/<sub>100</sub>-Normalsäure in Anwendung gebracht. (Annali di Chim. e di Farm. Gennaco 1889, No. 1.)

Frank H. Moerk hat die von Hirschsohn zur Prüfung auf Baumwollsamenöl angegebene Reaktion (Lösung von Goldschlorid 1 Teil in 200 Teilen Chloroform) nachgeprüft und gefunden, daß dieselbe auch bei Arachis-, Mohn-, Sesam-, Nuß- und Behenöl eintritt. Im übrigen verweisen wir auf die mit Fleiß und Sorgfalt ausgeführte Originalarbeit im (Amer. Journ. of Pharm. Febr. 1889, No. 2).

Gegen 6000 Pfund falscher Cortex Cascarae sagradae wurden auf den Markt nach New-York gebracht und es war anzunehmen, daß hier-

von Quantitäten nach Europa verschifft würden.

John Moß prüfte daher echte, sogenannte falsche, ferner zu spät eingesammelte Rinde hinsichtlich Struktur und Wirkung und kommt zum Schlusse, daß die falsche Rinde als echte, wenn auch zu spät gesammelte, Cascararinde aufzufassen sei. Der Geschmack ist schwach adstringierend und nicht entschieden bitter. Der Geruch ist dem der echten Cascara gleich, nur etwas stärker und aromatischer. (Pharm. Journ. et Transact. No. 973, 16. Febr. 1889.)

Hermann Schroeter untersuchte das Hydrangin, das krystallinische Glykosid der Wurzel von Hydrangea arborescens, einer in den Vereinigten Staaten bei Steinleiden verwendeten Droge. Er stellte das Glykosid her durch Ausziehen des alkoholischen Extraktes der gepulverten Droge mit 1 Proz. wässeriger Schwefelsäure, hierauf Ausschütteln der letzteren mit Chloroform zur Entfernung des Farbstoffes und schließlichem Ausziehen mit Äther, welcher beim Verdunsten das Hydrangin zurückließ. Mit Kupferoxyd ausgeführte Verbrennungen des Glykosides gaben folgende Resultate:

und führten demgemäß zur Formel  $C_{34}H_{25}O_{11}$ . Das Glykosid schmilzt bei  $228\,^{\rm o}$  C., gibt mit konzentrierter  $H_2{\rm SO}_4$  eine violett-rote Fluorescens, die auf Zusatz von Wasser verschwindet; es löst sich in  $80\,{\rm proz}$ . Essigsäure mit schwacher Fluorescens, welche bei Verdünnung mit Wasser deutlicher hervortritt. Das durch Kochen mit verdünnter Säure erhaltene Zersetzungsprodukt des Hydrangins ist löslich in Chloroform, welches es beim Verdunsten in Form eines braunroten, harzartigen Körpers zurückläfst. (Amer. Journ. of Pharm. Vol. 19 No. 3, March 1889.)

Unter der Bezeichnung "Quina morada" ist in einigen Distrikten von Bolivia und Nordargentinien eine Rinde bekannt, die in therapeutischer Hinsicht der echten Chinarinde nahesteht. Der obige Name scheint jedoch für verschiedene Rinden gebräuchlich zu sein, denn Arati und Canzoneri haben eine falsche Chinarinde unter dem Namen "Quina morada" erhalten und festgestellt, daß dieselbe als Produkt von Pogonopus febrifugus, Benth. und Hook, einer Rubiacee, zu betrachten sei. Die genannten pharmaceutischen Chemiker haben aus der Rinde ein Alkaloid isoliert, welches Moradeïn genannt wurde, ferner eine Gerbsäure und eine fluorescierende Substanz, welche als Moradin bezeichnet wurde. — Das Alkaloid "Moradeïn" wurde in farblosen, opaken Prismen erhalten, die wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 199,5°C. Die zur Verfügung stehende nur geringe Menge des Alkaloides gab keine Möglichkeit zur Ausführung einer Elementaranalyse.

Genauer studiert wurde aber die fluorescierende Substanz, das "Moradin", das in vielen Punkten dem von Eykman in Scopolia

japonica entdeckten Scopoletin gleicht, hinsichtlich der Formel, die aus zahlreichen Analysen zu  $C_{16}H_{14}O_6$  festgestellt wurde, sich aber von letzterem unterscheidet. Moradin schmilzt bei 201,5 °C., ohne sich zu verflüchtigen, und hat saure Eigenschaften; der Herstellung von Salzen lagen viele Schwierigkeiten im Wege infolge der Unbeständigkeit der Verbindung. Sehr wahrscheinlich ist das Moradin ein Oxyhydrochinon. denn es lieferte als Zersetzungsprodukte:

1. eine Trioxybenzoësäure,

2. ein hochatomiges Phenol (wahrscheinlich Oxyhydrochinon),

3. Benzochinon.

(L'Orosi, No. 2, Febbraio 1889.)

Dr. Newton war es, welcher zuerst auf die Wirkung von "Symphoricarpus vulgaris" oder "Coral berry" als Alterans und Tonicum aufmerksam machte. Die wirksamen Bestandteile des Strauches sind in den Zweigen enthalten und können denselben durch Wasser oder verdünnten Weingeist entzogen werden. (Medical Bull., March 1889, durch Pharm, Journ, et Transact. No. 979, März 1889.)

Als Verfälschungen der Ophelia Chiretta kamen vor kurzem auf den Londoner Markt Ophelia angustifolia und alata. Beide geben jedoch ein helleres Infusum, das weniger bitter ist als das Infusum von Ophelia Chiretta. Das Fehlen des Markes und Holzringes im Stengel ist für Ophelia angustifolia charakteristisch, während die blaßsgelbe Farbe und der geringe Grad von Bitterkeit für Ophelia alata charakteristisch ist. Von Zeit zu Zeit tauchen die angegebenen Verfälschungen auf, so 1874, 1879 und 1887. (Pharm. Journ. et Transact. No. 979, March 30, 1889.)

Fred. B. Quackenbusch untersuchte Asclepias cornuti und Asclepias tuberosa, um festzustellen, ob beide Drogen ein und dasselbe krystallinische Prinzip enthalten. Untersucht wurde die Wurzel; beide Pflanzen lieferten das gleiche Glykosid, welches sich mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> braun bis schwarzbraun, mit Kaliumbiehromat und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tiefbraun, mit Salpetersäure nach einiger Zeit schwach rosenrot färbte. Ferner fand Qu. 5,16 Proz. Zucker, davon 3,29 Proz. Saccharose, 3,6 Proz. Schleim, Spuren von Dextrin, 2,4 Proz. Albuminoide, 2,75 Proz. Calciumoxalat, 8,92 Proz. Farbstoff. — Bei 7,16 Proz. Feuchtigkeit lieferte die Wurzel 5,35 Proz. Asche. - Petroläther löste 1,44 Proz., Äther 1,3 Proz., Alkohol absolut. 3,58 Proz. der Droge, deren Cellulin- und Ligningehalt zu 49,86 Proz. ferstgestellt wurde. Gerbstoff konnte nicht nachgewiesen werden. (Americ. Journ. of Pharm. Vol. 19 No. 3, March 1889.)

C. B. Lowe erhielt von einer New-Yorker Importfirma ein Muster unreifer Cubeben, deren Größe etwa ein Viertel der offizinellen Droge betrug. Die Farbe war dunkelpurpurrot, der Geschmack zwar charakteristisch cubebenartig, aber sehr schwach. Bei mikroskopischer Prüfung konnten im Mesokarp zahlreiche Ölzellen aufgefunden werden; die Steinzellenschicht jedoch, welche in den echten Cubeben das Endokarp bildet, fehlt vollständig. Der Samen war sehr rudimentär ausgebildet. Nach Ansicht von L. sind die Cubeben unreif auf den Markt gebracht worden, weil der gegenwärtig sehr hohe Preis derselben zum Sammeln unreifer Früchte verlockte. (Americ. Journ. of Pharm. Vol. 19 No. 3, March 1889.)

Oliver F. Lenhardt analysierte die Blätter von Eriodictyon californicum Bentham, die einen Feuchtigkeitsgehalt von 7,6 Proz. und Aschengehalt von 4,25 Proz. ergaben. Von letzterer waren 26,66 Proz. löslich in Wasser, 63,4 Proz. löslich in Salzsäure, 3,6 Proz. löslich in Kalilauge. Petroleumbenzin entzog der Droge 2,63 Proz., davon 0,39 Proz. Wachs, das bei 61° C. schmilzt. — Äther lieferte 15,3 Proz. eines Extraktes, von welchem 9 Proz. aus einem angenehm duftenden, schwach sauren Harze bestanden; wenig Gerbstoff wurde ebenfalls nachgewiesen. Sowohl das alkoholische wie das wässerige Extrakt enthielten Gerbstoff; ersteres auch eine glykosidische Substanz. (Americ. Journ. of Pharm., Febr. 1889, No. 2.)

Ella Amerman untersuchte die Blüten von Anthemis nobilis. Mit Petroleumbenzin entzog sie denselben ein grünes Wachs, das nach sechsmaliger Umkrystallisation aus Alkohol weiß und krystallinisch, von bitterem Geschmacke, erhalten wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 130°C. Durch Extraktion der mit Petroläther behandelten Droge mit Ather erhielt A. eine saure krystallinische Substanz von glyklosidischer Natur, da die wässerige Lösung derselben, mit HCl gekocht, Fehling'sche Lösung reduzierte unter Abgabe eines honigähnlich riechenden Duftes. (Americ. Journ. of Pharm., Febr. 1889, No. 2.)

E. Murphey untersuchte die Rinde von Diospyros virginiana Linn. Petroleumbenzin gab 0,9 Proz. eines gelben Extraktes, frei von ätherischem Öle. Äther entzog der Rinde 1,4 Proz., wovon Alkohol einen Teil löste, welcher bei Behandlung mit Chloroform in sternförmigen Krystallen erhalten wurde. Das alkoholische Extrakt der Rinde betrug 2,5 Proz. und war teilweise in Wasser löslich. Das wässerige Extrakt lieferte 12 Proz. und bestand zum Teil aus Schleim und Dextrin, es färbte sich mit Alkalien purpurrot, eine Reaktion, die auf den gelben Farbstoff zurückzuführen ist. Die ausgezogene Rinde mit schwacher Sodalösung behandelt, gab purpurrote Flüssigkeit, die mit der Zeit gelatinierte. Calciumoxalat wurde nicht gefunden. (Amer. Journ. of Pharm., Febr. 1889, No. 2.)

Cynara Scolymus, die Garten-Artischoke, empfiehlt W. Lane als Tonicum und Diureticum. Besonders die diuretische Wirkung ist nach Lane zweifellos vorhanden; er verwendet eine aus den Blättern bereitete Tinktur und läfst hiervon dreimal im Tage ein Weingläschen voll nehmen.

Lane ist der Überzeugung, dass der Arzeneischatz durch Aufnahme der Artischoke eine wertvolle Bereicherung erfahren würde. (Therap. Gazette, Febr. 1889, No. 2.)

Chas. H. Breidenbach prüfte verschiedene Kino-Sorten hinsichtlich des Aschengehaltes (höchster 2,8 Proz., niederster 1,2 Proz.), der Löslichkeit in Ather (0,29 bis 0,81 Proz.), in absolutem Alkohol (94,6 bis 99 Proz), in 95 proz. Alkohol (90,7 bis 97,4), in Wasser (55,7 bis 70,9), endlich hinsichtlich des Feuchtigkeitsgehaltes (10 bis 17,9 Proz.) und fand, daß das beste Menstruum zur Herstellung von Tinktur absoluter Alkohol oder eine Mischung von 75 Teilen Wasser und 25 Teilen Alkohols sei, um eine sedimentfreie Tinktur zu erhalten. Er stellte endlich fest, daß Tinctura Kino mit Bleiacetat einen dunkelblauen Niederschlag gibt, während Tinctura Catechu einen hellgelben, Tinctura Kino mit 10 Proz. Catechu einen graugrünen Niederschlag lieferte. (Amer. Journ. of Pharm., Febr. 1889, No. 2.)

Dem am 2. Dezember 1888 für Italien erlassenen neuen Sanitätsgesetz entnehmen wir, daß ein oberster Sanitätsrat eingesetzt wird, der — dem Minister des Innern unterstellt — aus 5 Ärzten, 2 Ingenieuren, 1 Apotheker, 2 Chemikern, 2 Naturforschern, 1 Tierarzt, 1 Rechtskonsulenten und 2 Administrativbeamten besteht. Außerdem wird für jede Provinz ein Provinzial-Sanitätsrat — aus 2 Ärzten, 1 Apotheker, 1 Tierarzt, 1 Chemiker, 1 Rechtskonsulenten und 1 Ingenieur zusammen-

gesetzt —, endlich für jede Provinz ein Provinzialarzt ernannt werden. (L'Orosi, Gennaio 1889, No. 1.)

L. R.

Konzentriertes Mineralwasser der Marienquelle in Chatelguyon (Puy-de-Dôme). Gahan hat bei der Acad. de méd. um eine Untersuchung und Begutachtung des durch Ausfrierenlassen konzentrierten Mineralwassers von Chatelguyon nachgesucht und ein günstiges Urteil erhalten. Das Wasser wurde im Laboratorium der Acad. de méd. analysiert und enthält im Liter:

| Kieselerde .    |    | ٠  |   |  | , |  |   | 0.180 g  |  |
|-----------------|----|----|---|--|---|--|---|----------|--|
| Calciumbicarbon | at | ,  |   |  |   |  |   | 3,300 ,  |  |
| Magnesiumbicar  | bo | na | t |  |   |  |   | 0,140 ,  |  |
| Natriumbicarbon | at | t  |   |  |   |  |   | 4,160 ,  |  |
| Chlornatrium    |    |    |   |  |   |  |   | 2,050 "  |  |
| Chlormagnesium  | i. |    |   |  |   |  |   | 2,000 ;  |  |
|                 |    |    |   |  |   |  | ۰ | 0,076 ,  |  |
| Natriumsulfat   |    |    |   |  |   |  |   | 33,324   |  |
|                 |    |    |   |  |   |  |   | 45,230 g |  |

(Bull. de l'acad. de méd. de Paris, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 296.)

Synthese und einige Reaktionen des Thiophens. Die meisten organischen Verbindungen mit vier Kohlenstoff-Atomen liefern durch Behandlung mit Phosphortrisulfid oder Phosphorpentasulfid als Produkt der Schwefelung Thiophen. Aber auch viele Mercaptane und andere organische Schwefelverbindungen mit Alkoholradikalen liefern leicht Thiophen. G. Deniges hat sich mit der Darstellung von Thiophen aus Schwefeläthyl beschäftigt. Wird letzteres in einem Kohlensäurestrome in einem Porzellanrohre über erhitzte Porzellanstücke geleitet, so wird neben Wasserstoff und etwas Schwefelwasserstoff Thiophen gebildet:

$$S < CH_2 - CH_3 = 3H_2 + S$$
 $CH = CH$ 
 $CH = CH$ 
 $CH = CH$ 

Äthylmercaptan liefert unter Abspaltung von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff in ähnlicher Weise Thiophen:

$$\begin{array}{l} S < \overset{CH_2 - CH_3}{H} \\ S < \overset{H}{CH_2 - CH_3} \\ \end{array} = 3H_2 + H_2S + S < \begin{array}{l} CH = CH \\ CH = CH \end{array}$$

Zum Nachweis des Thiophens dienen bekanntlich Auflösungen von Isatin, Phenanthrenchinon, Alloxan u. a. in konzentrierter Schwefelsäure. Verfasser bedient sich dabei eines in eine Kugel auslaufenden Glasstabes. Die Kugel ist mit der Lösung des Reagens in Schwefelsäure benetzt und wird mit dem Dampf der auf Thiophen zu prüfenden Flüssigkeit in Berührung gebracht. Bei Gegenwart von Thiophen tritt mit Phenanthrenchinon eine in Blau übergehende intensiv grüne Färbung, mit Isatin und Alloxan eine intensive Blaufärbung ein. Ein anderes Reagens auf Thiophen ist salpetrigsäurehaltige Schwefelsäure; wird dieselbe zu reinem und zu thiophenhaltigem Benzin zugesetzt, so entsteht in beiden Fällen eine Rotfärbung, die bei thiophenhaltigem Benzin bedeutend intensiver ist. Wird nun nach und nach mit Wasser verdünnt, so wird die Farbe in dem Gefäße mit reinem Benzin nicht verändert, bei dem thiophenhaltigen Benzin jedoch geht sie in Violett und schließlich in ein intensives Blau über. Reines, aus bernsteinsaurem Natrium mit Phosphor-

pentasulfid dargestelltes Thiophen zeigte dieselbe Reaktion mit salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure in gewisser Verdünnung, sowohl bei Anwendung in reinem Zustande als in Verdünnung mit chemisch reinem Benzin. (Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 273.)

### C. Bücherschau.

Ausführliches Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie, bearbeitet von Dr. Ernst Schmidt, ordentlichen Professor der pharmaceutischen Chemie und Direktor des pharmaceutisch-chemischen Instituts der Universität Marburg. Zweiter Band. Organische Chemie. Zweite vermehrte Auflage. Erste Abteilung. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedrich Vieweg u. Sohn. 1889.

Die beiden ersten Teile dieses hervorragenden Fachwerkes, welche zusammen den ersten, die anorganische Chemie behandelnden, Band bilden, sind bereits früher im Archiv besprochen worden. Ihnen folgt nun heute die erste Abteilung des zweiten, die organische Chemie um-

fassenden, Bandes.

Im allgemeinen Teile des vorliegenden Werkes erklärt der Verfasser zunächst den Ausdruck "Organische Chemie", beschreibt sodann die verschiedenen Methoden der Elementaranalyse, hier die Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmungsmethode einfügend, die Dampfdichtebestimmung, webei des Beschliche Vorfelen. wobei das Raoult'sche Verfahren zur Bestimmung der Molekulargröße erläutert wird, und geht hierauf in einem größeren Abschnitte von den "Ansichten über die Konstitution organischer Verbindungen" dazu über, die verschiedenen Theorien, als da sind: Radikal-, Atherin-, Substitutions-, ältere und neuere Typentheorie, ferner die Kerntheorie, die Theorie der Paarlinge, Gerhardt's Unitartheorie, sowie die Herrscherin der Jetztzeit auf dem Gebiete der Chemie, die Strukturtheorie, unserem geistigen Auge vorzuführen.

Diese Abhandlung ist bei aller relativen Knappheit so klar, so verständlich und so durch und durch orientierend auf diesem Gebiete, daß sie besonders den älteren Herren Kollegen, zu deren Zeit noch weniger "Theorie geritten" wurde, zum "Sattelfestmachen" absolut sicheren Boden bieten dürfte.

Hieran schließen sich die Kapitel über Isomerie, Polymerie, Homologie sowie über die physikalischen Eigenschaften der organischen Körper, welch letzteres Kapitel durch die Abschnitte über Neutralisationswärme (Wärmetönung) und Verbrennungswärme gegenüber der ersteren Auflage vermehrt worden ist.

Der spezielle Teil behandelt die organischen Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette, die Kohlenwasserstoffe, deren Halogenderivate, Alkohole, Merkaptane, Ather, Aldehyde und Ketone; ihnen folgen die organischen Säuren, die Halogenverbindungen der Säureradikale, die Säureanhydride,

die Athersäuren und zusammengesetzten Ather.

Als vor etwa 8 Jahren die erste Auflage von Schmidt's Lehrbuch erschien, war die pharmaceutische Verwendung des Vaselins und Paraffins eine noch ziemlich unbedeutende, so dass sie damals mit einer kurzen Besprechung sich begnügen mussten. Dem ist nunmehr abgeholfen und das erste Kapitel der Kohlenwasserstoffe noch durch Behandlung des

russischen, galizischen und deutschen Petroleums, der Schieferöle, Mineral-

schmieröle und des Ichthyols bereichert worden.

Wie im ersten Bande der "anorganischen Chemie", so hat Schmidt auch in diesem zweiten den qualitativen wie quantitativen Prüfungsmethoden und in letzter Hinsicht sowohl den gewichts-, wie den maßanalytischen ungemeine Sorgfalt zugewandt. Die Methoden der Untersuchung aller jener Gebrauchsgegenstände, wie z. B. Bier, Wein, Essig, Petroleum etc. etc., sind auf das eingehendste und in Übereinstimmung mit den neuesten Forschungen auf dem Gebiete auseinandergesetzt und mit zahlreichen tabellarischen Angaben versehen, so daß in allen diesen so häufig an den Apotheker herantretenden Fragen das Werk als zuverlässiger Rathgeber sich erweisen wird. — Beim Glycerin ist allerdings der neuerdings von Jahns beobachteten und später von verschiedenen Autoren als fast regelmäßig vorkommend festgestellten Verunreinigung desselben durch Arsen noch nicht gedacht worden.

Eine bedeutende Vermehrung, und zumal auch in analytischer Hinsicht, hat ferner das Kapitel der "Fette" erfahren, denen das Lanolin sich

zugesellt hat.

Sollte es noch Apotheken in Deutschland geben, in denen Schmidt's Lehrbuch die ihm gebührende Heimstätte noch nicht gefunden hat, so sei für diese die Anschaffung desselben dringend empfohlen; für die Besitzer der ersten Auflage des Werkes ist eine besondere Empfehlung desselben nicht notwendig.

Geseke.

Dr. Carl Jehn.

Realencyklopädie der gesamten Pharmacie. Handwörterbuch für Apotheker, Ärzte und Medizinalbeamte, herausgegeben von Prof. Dr. Geißeler und Prof. Dr. Möller. Verlag von Urban & Schwarzenberg, Wien und Leipzig, 1889.

Achtzehn Monate sind ins Land gegangen, seit an dieser Stelle die damals vollendeten drei ersten Bände des oben genannten Werkes eine zusammenfassende Würdigung und Besprechung erfahren haben, und abermals liegen drei weitere Bände fertig vor, ja auch vom siebenten Bande sind schon wieder vier Lieferungen in zwei Doppelheften erschienen. Da lohnt es sich denn wohl, wieder einmal einen längeren prüfenden Blick über die neueren Teile des Werkes gleiten zu lassen und zu schauen, ob dasselbe seinem Plane treu geblieben ist, ob der dadurch gestiftete Nutzen den Erwartungen entsprochen hat, ob die wenig zahlreichen Ausstellungen der Kritik in gebührender Weise berücksichtigt wurden.

Was zunächst den letzteren Punkt anbelangt, so drehten sich die von den Recensenten gemachten Bemerkungen bisher in der Hauptsache stets um den von den einzelnen Artikeln beanspruchten Raum, welcher bei den Chemikalien zu groß befunden wurde, wenn der Recensent ein Pharmakognost war, während umgekehrt ein kritisierender Chemiker die Behandlung der pharmakognostischen Gegenstände in der Regel gern kürzer gesehen hätte. Nun, man kann sagen, daß diese gegenseitige Beaufsichtigung Früchte getragen und eine weise Selbstbeschränkung gezeitigt hat. Die sämtlichen Mitarbeiter sind sichtlich bemüht gewesen, den Umfang ihrer Ausarbeitungen für die Realencyklopädie in Einklang mit einander zu bringen, und nur dort begegnet man noch längeren Abhandlungen, wo es sich darum handelt, von den Errungenschaften neuer und neuester Disciplinen ein abgerundetes Bild zu geben. So wird man es nur mit Freude begrüßen können, daß das moderne Mikroskop durch Dippel eine eingehende, von guten Abbildungen begleitete Behandlung erfahren hat und daß von Beckurts eine Darstellung unserer Anschauung

der Kohlenstoffverbindungen gegeben wurde, welche jeder Einleitung eines Lehrbuchs der organischen Chemie zur Zierde gereichen müßte. Auch in jenen Fällen wird man sich gern mit dem größeren Umfange einverstanden erklären, wo Zusammenstellungen über einen bestimmten Gegenstand gebracht werden, wie man sie eben sonst nirgends finden kann. Hierher zählen die vergleichenden Tabellen der Maximaldosen verschiedener Pharmakopöen von Husemann und eine sehr übersichtliche Besprechung der Mineralwässer und Gruppen von Goldammer. Endlich wird man es nur billigen können, wenn bei den Artikeln Mehl und Milch auch der Fälschungen dieser Gegenstände ausführlich und unter Benutzung der neuesten Literatur über Untersuchungsmethoden gedacht wurde. Gleiches gilt von der unter "Harn" durch Löbisch gegebenen

praktischen Skizze der Harnanalyse.

Derartige umfänglichere Bearbeitungen unterbrechen die tausende von knappen oder auch oft ganz kurz gehaltenen Artikeln in angenehmer Weise und gestalten das Ganze zu einem Nachschlage- und Belehrungswerke ersten Ranges, dessen Nutzen je länger je mehr Anerkennung finden wird, und zwar in einem doppelten Sinne. So lange ein solches Buch noch in den Anfangslieferungen steckt, will es natürlich mit dem Nachschlagen um so weniger glücken, als die bekannte Schicksalstücke es regelmäßig so einrichtet, daß man stets Rat bedarf über einen in dem noch nicht erreichten Teile des Alphabets enthaltenen Artikel. Wenn aber einmal der Buchstabe M nahezu vollendet ist, wie dieses jetzt hier zutrifft, so sorgt das Gesetz im Zufall dafür, daß nicht mehr zu viele Nieten gezogen werden, womit sich denn die Freude über den Besitz des Werkes immer mehr steigert. Aber auch späterhin nach der Vollendung des Werkes, welches wohl im nächsten Jahre zu ermöglichen sein dürfte, wird man je länger je mehr auf dasselbe zurückgreifen und gar manches derartige pharmaceutische Buch wird sich sein Baumaterial zu einem guten Teile in der Realencyklopädie holen. Es ist schon in einer früheren Besprechung der letzteren gesagt worden und kann heute nur wiederholt werden, dass dieses Werk unter der Voraussetzung einer alljährlichen Vervollständigung durch den vortrefflichen Beckurts'schen Jahresbericht eine ganz lückenlose pharmaceutische Fachbibliothek darstellt.

Man kann also getrost behaupten, daß der Gedanke, ein solches Werk in's Leben zu rufen, ein glücklicher, der ihm zu Grunde gelegte Plan ein richtiger gewesen ist, denn abgesehen von der schon erwähnten Abgleichung im Umfange der einzelnen Artikel, welche überdies ja nicht den Plan, sondern nur die Anpassung der einzelnen Mitarbeiter an denselben betrifft, hat keinerlei Änderung daran vorgenommen werden

müssen.

Noch möge es gestattet sein, dem Bedauern über das Hinscheiden eines der sleisigsten und tüchtigsten Mitarbeiter an der Realencyklopädie auch an dieser Stelle Ausdruck zu geben. Neben vielen anderen Beiträgen hat der im kräftigsten Mannesalter vor wenigen Monaten aus dem Leben geschiedene Kollege Schlickum nahezu alle in der Pharmakopöe enthaltenen Artikel für die Realencyclopädie bearbeitet. Seine Unterschrift begegnet uns wohl am häufigsten unter den einzelnen Artikeln und gerade er war es, welcher das richtige Mass in dem Umfang sich von Anfang an zu eigen gemacht und es nie überschritten hat, ohne je deshalb wichtiges unerwähnt gelassen zu haben. Seine Beiträge waren ein Spiegelbild seines Wesens: Tüchtigkeit und Bescheidenheit. Wie in seinen eigenen Büchern, so hat er sich auch in diesem Sammelwerke ein dauerndes Denkmal gesetzt.

Bibliotheka Botanica. Abhandlungen aus dem Gesamtgebiet der Botanik. Herausgegeben von Dr. Oskar Uhlworm und Dr. F. H. Haenlein in Kassel. Verlag von Th. Fischer. 1889. Heft 13. Dasselbe bringt neue Beiträge zur Moosflora von Neu-Guinea von

Adelb. Geheeb-Geisa, mit 8 Tafeln.

Die aufgeführten und beschriebenen Moose entstammen vornehmlich dem Süden von Neu-Guinea, sind von den Herren W. Bäuerlen, Rev. Mr. Chalmer, Rev. G. Laves und Kapitän Bridge 1884 und 1885 gesammelt und durch Herrn Dr. Baron v. Müller dem Herrn Verfasser zur Bestimmung zugesandt. Das betreffende Gebiet ist nach dieser Richtung bisher noch wenig durchforscht; auch die genannten Herren haben sich große Beschränkung auferlegen müssen und ist dieserhalb das eingesandte Material zum Teil sehr dürftig ausgefallen. Den Verfasser hat Herr Dr. K. Müller-Halle mit seinen reichen Erfahrungen kräftig unterstützt. Unter I. werden die von "Fly River" (Branch) gesammelten 20 Species, darunter 18 neu, eingehend charakterisiert, unter II. folgen dann 3 von den "Cloudy Mountains" (darunter 1 neue Species), und unter III. 5 Species von "Astrolabe Range", gesammelt von Rev. Laves. In einem Nachtrage werden dann noch die der Sendung beigefügten, von F. Stephani bestimmten Lebermoose namentlich angegeben. Auf den beigegebenen 8 Tafeln werden 8 Species vorgeführt, je ein Habitusbild in natürlicher Größe neben einer größeren Anzahl sehr sauberer und scharfer Einzelbilder — Stengel, Blätter, männliche und weibliche Blüte, Kapsel und ihre verschiedenen Teile etc. etc. — in mehr oder weniger starker Vergrößerung. Den Bryologen werden die neuen Bereicherungen der Moosflora interessieren.

Chemisch-technisches Repertorium. Übersichtlich geordnete Mitteilungen der neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie, mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur. Herausgegeben von Dr. Emil Jacobson. 1888. Erstes Halbjahr, zweite Hälfte. Mit in den Text gedruckten Illustrationen. Berlin 1889. R. Gärtner's Verlagsbuchhandlung.

Das vorliegende Heft des anerkannt vortrefflich bearbeiteten Repertoriums enthält: Nahrungs- und Genufsmittel, Papier, Photographie, Desinfektion und gewerbliche Gesundheitspflege, Seife, Zündrequisiten, Darstellung von Chemikalien, Chemische Analyse, Apparate und Maschinen, im Annang Geheimmittel und Verfälschungen und schliefslich

noch eine kurze Übersicht der Litteratur.

Über Areca Catechu, Chavica Betle und das Betelkauen, von Dr. L. Lewin, Docent der Pharmakologie an der Universität Berlin. Mit 2 lithographierten Tafeln. 100 Seiten groß Octav. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke, 1889.

Über Hydroxylamin. Ein Beitrag zur Kenntnis der Blutgifte von Dr. L. Lewin, Docent der Pharmakologie an der Universität Berlin. Separatabdruck aus dem Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie. Leipzig, Druck von J. B. Hirschfeld, 1889.

Gratis und franco sende ich auf Wunsch meinen antiquarischen Katalog No. 43:

## hemie und Pharmacie

(Bibliothek des † Prof. H. Gutzeit in Jena). Wertvolle Werke. - Billige Preise.

Oswald Weigel's Antiquarium, Leipzig.

## the constraint of the constrai Beste 105 Stück 4.25 Mark.

Fracht u. Verpackung frei.

ALFR. KNIGGE. Exin i. Pos. Control to the state of the sta

[3] Einwickelpapiere,

eleg. Farben, 5 Ko. frei &6 5. Oberwesel a. Rh. Fr. Reusch. Rhein- und Moselweine, eigenes Wachstum.

## = Krebse =

à Schock von 2 bis 16 Mark, liefert streng reell die Krebs-Mästerei Ludw. Freyhoff, Schwedt a. 0.

Extr. Filicis Ph. G. II. Frisch bereitet. Dr. Weppen & Lüders, Blankenburg a/Harz. [11]

### 33333333 Gypsbinden,

in Blechdosen sowie in Cartons, luftdicht verschlossen, liefert auf Bestellung umgehend A. Moratzky,

Gypsbindenfabrik (gegr. 1873) Neubukow in Mecklenbg.

#### Gutachten:

26. H. 1889. Thre Verpackung in Blechdosen verdient höchste Anerkennung, weil sehr praktisch.

Dr. med. Enderling, prakt. Arzt in Gülzow, Pommern.

16. III. 1889. Ihre Gypsbinden haben sich bis jetzt (nach fast 3 Jahren) sehr gut gehalten. F. Longard, Apothekenbesitzer in Heusweiler b. Saarbrücken.

### Wo herrscht Keuchhusten?



Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert Dr. Schmidt-Achert, Apotheker

in Edenkoben.

## 

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig. (Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Soeben erschien:

Der Ursprung und die Entwickelung der

## organischen Chemie

von C. Schorlemmer,

Professor der organ. Chemie an der Victoria-Universität, Manchester.

gr. S. geh. Preis 5 Mark.

## Abonnements-Einladung.

Mit Ende d. M. läuft das Abonnement auf die

## Apotheker-Zeitung

(Organ des Deutschen Apotheker-Vereins)

ab. — Wir bitten, um Störungen in der Versendung der Zeitung zu vermeiden, um rechtzeitige Erneuerung des Abonnements und bemerken, dass die "Apotheker-Zeitung", welche wöchentlich zweimal erscheint,

### halbjährlich zum Preise von 1 Mark

ausschliefslich Bestellgeld von allen Postanstalten zu beziehen ist. Die vom Postamt ausgestellte Zeitungs-Quittung wird den Mitgliedern des Deutschen Apotheker-Vereins bei der Zahlung des Vereinsbeitrags in Anrechnung gebracht; dieselben erhalten somit die "Apotheker-Zeitung" kostenfrei.

Durch den billigen Abonnementspreis von nur 1 Mark pro Halbjahr ist, da derselbe auch Nichtmitgliedern des Vereins zu gute kommt, der "Apotheker-Zeitung" eine große Verbreitung zugesichert.

#### Pa. baumwollene Scheuertücher (Aufnehmer)

mit lein. Kette, 60×90 cm, gesäumt,

Mk. 6,50 pr. 20 Stück. Putztücher aus Seiden-Abfall, bestes Putzmaterial für Glas, Spiegel etc., 40 × 50 cm. ges., Mk. 4,20 pr. 20 Stück; andere Grössen im Verhältniss, versendet gegen Nachnahme Ed. Senft jr., Moers a. Rhein.



# Prof. Sommerbrodt's Kreosotcaps

Engros.

gegen Lungentuberkulose empfohlen, sowie:

Export.

Capsulae gelatinosae elasticae et durae

Perles gelatineuses

Berliner Capsules-Fabrik,

Berlin C., Spandauerstr. 76.

Älteste deutsche Capsules-Fabrik, gegründet 1835.

Melbourne — Barcelona — Brüssel. Ausstellungen 1888:

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

[5]

1889. Juni. <sup>2</sup>

## ARCHIV DER PHARMACIE.

### Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XVI. Jahrgang, Bd. 227, Hft. 12. (3. Reihe, Bd. 27, Hft. 12.)

#### Im Selbstverlage des Deutschen Anotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss im Berlin. Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

### Inhalt:

Otto Mittmann.

A: Originalmitteilungen. Seite Chemische Untersuchungen über das Bay-Ol

| Ludwig Reuter, Zur Prüfung<br>Dr. W. Stromeyer, Zinc. oxy  | g d. Senegawurzel auf Identität u. Alter 549<br>ydat. pur. Arsenhaltig   |  |
|--|--|--|
| n 36   | the first of the f |  |
| В, М   | onatsbericht.  |  |
|  | Seite   Production of the Color |  |
| M. Ballo, Reduktion der Weinsäure                          | C. Willgerodt u. A. Korn-<br>blum, Jodierung phenol-   |  |
| C.Liebermannu.L.Spiegel,<br>Perhydrüre der höheren aro-    | artiger Körper in ammoniak. Lösung   |  |
| matischen Kohlenwasserstoffe<br>F. Krafft u. R. Schönherr, | Über den Lecithingehalt der  |  |
| Über Thionaphtole  | 551   Pflanzensamen 556  |  |
| Cl. Winkler, Zur Bestimmung                                | Prof. Dr. R. v. Jaksch, Beitrag  |  |
| der Atomgewichte von Kobalt                                | zur Kenntnis des Verhaltens  |  |
| und Nickel,  | 552 des Harns bei der Melanurie 556  |  |
| C. Barfoed, Verhalten der                                  | G. Thoiss, Ein Beitrag zur   |  |
| Quecksilberoxydulsalze gegen                               | Kenntnis des Adenius 556   |  |
| Alkalien   |  |  |
| Zd. H. Skraup u. D. Wieg-                                  | des Eisens in den Organismus   |  |
| mann, Uber das Morphin.                                    |  |  |
| E. Ehrlich, Oxydation des                                  | S. Schindler, Beiträge zur   |  |
|  | 553 Kenntnis d. Adenins, Guanins   |  |
| J. Szilasi, Grünes Ultramarin                              |  |  |
| G. Radan, Zur Kenntnis der                                 | Maximilian Popovici, Eine  |  |
|  | 554 neue Methode zur quantit.<br>Bestimmung des Nikotins 558   |  |
| R. Holtzwart, Dimolekulares                                |  |  |
| Cyanmethyl   | z. Kenntnis d. Eigenschaften   |  |
| Nitrile  |  |  |
| ******************   | 000-11-11-11-11-11-11-11-11-11-11-11-11-   |  |

| S | ш | ٠ |  |
|---|---|---|--|
|   |   |   |  |

Seite

| L. Riess, Beitrag zur Lehre                          | Genenil, Zur Stillung des   |       |
|--|---|-------|
| von der Wirkung der chlor-                           |   | 56.   |
| sauren Salze a. di tierischen                        | Sulfonal  | 508   |
| Organismus   | 0 Dr. Spring, Gegen übelriechen-  | - /   |
| Casimir Wurster, Ammo-                               | den Fußschweiß  | 36.   |
| niakbestimmungen im Harn. 56                         |   |       |
| Th. Rosenheim, Über die                              | säure als Reagens auf Mer-  | 7.00  |
| Säuren des gesunden und kranken Magens bei Einführ.  | J. Jeannel, Physalis peruviana  | 500   |
|  |   | יניני |
| von Kohlehydraten 56<br>C. Wurster, Zur Kenntnis der | Assimilation d. Milchzuckers  | 5,606 |
| Einwirkung des Wasserstoff-                          | Palangié, Vorschrift zur Wein-  | 0.70  |
| superoxyds auf Kohlehydrate                          | bereitung aus trockenen Wein-   |       |
| und organische Säuren 56                             |   | 567   |
| Prof. Plugge, Über den Ein-                          | P Vigier Ol cinereum  | 567   |
| fluss des Saccharins auf die                         | A. Petit, Borsaure Alkaloide  | 567   |
| Verdauung  | 1 A. Petit, Phenolcaffein   | 56    |
| B. Studer, Prof. Demme u.                            | A. Pagnoul, Neues Verfahren   |       |
| Dr. J. Berlinerblau, Ver-                            | zur Erkennung fremder Farb-   |       |
| giftung durch Helvella escu-                         | stoffe im Weine   | 568   |
| lenta (die Speiselorchel) in-                        | M. Lalande, Untersuchungen  |       |
| folge von Ptomainbildung 56                          | 2 d.Rauchopiums od., Chaudoo  | 569   |
| Mittel gegen den Schnupfen 56                        | 3   P. Giacosa und M. Soave,  |       |
| Dr. Oscar Lasser, Haar-                              | Xanthoxylon Senegalense   | 569   |
| schwund  | 3 S. G. Rawson, Reaktionen von  |       |
| Taylor, Liquor Sodii aethylatis 56                   |   | 570   |
| Dr. Plumert, Uber die thera-                         | A.H.Church, Alumin., Bestand-   |       |
| peutische Verwendung des                             | teil einig. Lycopodiumspecies   | 2/1   |
| Quecksilbersalicylates 563                           |   | 571   |
| Dr. Gruendler, Zur Bereitung                         | saft v. Hippomane Manzanillo  | 971   |
| von Pasten   |   | 5.71  |
| von Morphiumsucht 56                                 | filic. mar. äther,  | 571   |
| R. L. Batterburg, Kaffee als                         | fälschtes Leinsamenmehl   | 571   |
| bestes Vehikel für Antipyrin 56                      |   | 011   |
| von Esmarch, Über die des-                           |   | 572   |
| infizierende Wirkung des                             | G. A. Barbaglia, Ätherisches  |       |
| Wasserdampfes 56                                     | 4 Öl d. Blätter v. Laurus nobilis                                       | 57:   |
| Dr. Pullin, Oper die innerliche                      | Charles Arthur, Liquor  |       |
| Anwendung des Arseniks                               | Calcii saccharatus  | 57.4  |
| Anwendung des Arseniks<br>gegen Warzen 56            | 4   Charles E. Greene, Bismut-  |       |
| Dr. Saalfeld, Salol bei Haut-                        | oxyjodid  | 573   |
| R. Christison, Über die Zeit,                        | 4 D. Hooper, Blätter von Gym-   |       |
| R. Christison, Uber die Zeit,                        | nema sylvestre  | 573   |
| wann Arzeneien genommen                              | Daccomo, Jodgehalt v. Jodo-<br>formsorten                               |       |
| werden sollen 56                                     | o formsorten  | 574   |
| a lumin  | A Comment of the Comment of the   |       |
| C. Büc   | cherschau.  | Seite |
|  | e, Wachsarten und der technischen                                       |       |
| Fettprodukte unt Berücksichti                        | gung d. Handelsgebräuche. heraus-                                       |       |
|  | edler, vereideter Chemiker und  |       |
| Sachverstandiger der königlic                        |   | 574   |
| The offizienen Croton- u. Diosmeer                   | nrinden d. Sammlungen d. Dorpater                                       |       |
| Digest of criticisms of the United St                | sert. you Friedr. Lichinger   | 575   |
| revision (1888) published by                         | ates Pharmacopoeia, sixth decennial the committee of revis. and public. |       |
| of the Pharmaconneis of the Un                       | nited States of America (1880—1890)                                     | 570   |
| a the Limithacopoette of the Of                      | area states of america (1000 10.00)                                     | ני די |

## ARCHIV DER PHARMACIE.

27. Band, 12. Heft.

## A. Originalmitteilungen.

Mitteilungen aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.

# Chemische Untersuchungen über das Bay-Öl (Oleum Myrciae acris).

Von Otto Mittmann.

Die Gruppe der ätherischen Öle stellt in chemischer Hinsicht keine durch charakteristische Merkmale bezeichnete und gesonderte Klasse von Verbindungen dar. Ihre Vertreter finden in dem Systeme, in welches die wissenschaftliche Chemie das große Gebiet der organischen Körper gefaßt hat, an sehr verschiedenen Stellen ihren Platz. Nur der Gemeinsamkeit ihres Ursprungs und einiger physikalischer Eigentümlichkeiten verdanken sie ihre Sonderstellung als zusammengehörige Körpergruppe auch in der Chemie. Im übrigen lassen in vielen Fällen selbst die Öle botanisch verwandter Pflanzen in ihrem chemischen Charakter von dieser Verwandtschaft nichts mehr erkennen.

In einer Beziehung jedoch stehen alle ätherischen Öle, ihren wesentlichen Bestandteilen gemäß wenigstens, auch chemisch einander nahe. Allen fast ohne Ausnahme gemeinsam und bezeichnend für sie im Vergleich mit anderen, namentlich den Hauptprodukten des pflanzlichen Organismus, den Kohlenhydraten, ist in ihrer chemischen Zusammensetzung das bedeutende Zurücktreten des Sauerstoffs gegenüber den positiven Elementen, dem Kohlenstoff und Wasserstoff. Abgesehen von den verschwindend wenigen schwefel- und stickstoffhaltigen, besteht die überwiegende Mehrzahl der ätherischen Öle nur aus den genannten drei Elementen. Und alle diese sind in ihren Hauptbestandteilen, mögen sie ihrem sonstigen chemischen Verhalten nach in noch so getrennte Verbindungsklassen eingereiht und ihnen demzufolge die verschiedensten Formeln ihrer inneren Konstitution beigelegt werden, Körper mit be-

trächtlich höherem Gehalt an Kohlenstoff, als ihn die Kohlenhydrate aufzuweisen haben, und einem entsprechend gesteigerten Prozentsatz für Wasserstoff, sehr häufig reine Kohlenwasserstoffe.

Kohlenstoff und Wasserstoff werden der Pflanze in Gestalt von Kohlensäure und Wasser geboten, zwei Verbindungen, in denen die beiden Elemente bis zur vollständigen Sättigung mit Sauerstoff chemisch verbunden sind, in denen also ihre gesamte chemische Energie, die vorher in mannigfachen exothermischen Prozessen sich in Wärme oder sonstige physikalische Energie und weiterhin zum großen Teil in Arbeit umgesetzt hatte, erschöpft ist. Die Pflanze nimmt bei der Assimilation, gleichsam wie die negative Elektrode eines Zersetzungsapparates, mehr von den positiven Bestandteilen der beiden Verbindungen, als von dem negativen Sauerstoff auf. Sie verbraucht wieder umgekehrt in wesentlich endothermischen Vorgängen physikalische Energie, die ihr als Wärme zur Verfügung steht, und schafft chemische. Und zwar geschieht dies bei der hier in Betracht kommenden Bildung der Kohlenhydrate nur in dem Maße, als zur Zerlegung der Kohlensäure für sich, also zur vollständigen Regeneration des Kohlenstoffs, nötig sein würde. Dass bei diesem Vorgange in Wirklichkeit nur die Kohlensäure zunächst zersetzt wird und dann das Wasser als solches mit dem frei gewordenen Kohlenstoff in chemische Reaktion tritt, ist deshalb nicht eine notwendige, aber die am nächsten liegende Annahme; und von ihr aus läßt sich die Entstehung der Kohlenhydrate, ohne daß dieselben einerseits als direkte Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasser, andererseits als solche von Kohlenstoff mit Wasserstoff und Sauerstoff in nur zufällig denselben Verhältnissen wie im Wasser aufgefasst zu werden brauchen, in der Weise denken, dass der in statu mascendi befindliche Kohlenstoff mit Wasser ähnlich zusammentritt, wie der Stickstoff der Atmosphäre z. B., N = N, zu dem salpetrigsauren Ammon oder die organischen Nitrile mit der Atomgruppe — C = N zu den Säuresalzen. Jedoch wie auch die einzelnen Phasen bei diesem Assimilationsvorgange sich gestalten mögen, jedenfalls scheinen nur diejenigen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Verbindungen zur Aufnahme in den Organismus der Pflanze als integrierende Bestandteile geeignet zu sein, bei deren Bildung aus Kohlensäure und Wasser der Verbrauch an Energie das oben gedachte Maß nicht überschritten hat. Solche, bei denen er unter dieser Grenze geblieben ist, können, wie die meisten Pflanzensäuren, im weiteren Verlauf des hier stattfindenden Reduktionsprozesses noch in derartige assimilierbare Substanzen übergeführt werden. Andere aber, welche eine weitere Reduktion erfahren haben und zu dieser Überführung nicht mehr befähigt sind, werden als für den Organismus der Pflanze nicht mehr verwertbar ausgeschieden. Derartige Stoffe müssen wir in den ätherischen Ölen erblicken, in welchen der Reduktionsprozess meist bis zu den letzten Stadien vorgeschritten ist. Es stimmt mit dem Wesen des Vegetationsprozesses, der vorherrschend Assimilation und Reduktion und erst in zweiter Linie Stoffwechsel ist, überein, das sich unter den pflanzlichen Sekreten Körper mit so hoher chemischer Energie finden, während die animalischen durchgängig eine geringe oder gar keine besitzen.

Das Bay-Öl ist bisher noch nicht Gegenstand eingehender chemischer Arbeiten gewesen, so daß eine nennenswerte Litteratur darüber sich nicht vorfindet.

Das mir zur Untersuchung übergebene Material war aus der Fabrik von Schimmel & Co. in Leipzig bezogen. Ich erhielt nach und nach 1600 g desselben in einzelnen Portionen von 200 bis 500 g durch gütige Vermittelung des Herrn Geheimrat Professor Dr. Poleck zugestellt. Meinem hochverehrten Lehrer für die während meiner Arbeit in reichem Maße mir zugewendete Unterstützung sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen lebhaftesten Dank auszusprechen.

### Physikalische Eigenschaften des Öles.

Das Öl besafs eine dunkelgelbe bis braune Farbe, einen eigentümlichen würzigen, etwas an Nelken erinnernden Geruch und scharfen Geschmack. Es war leichter als Wasser und zeigte im Pyknometer gewogen bei 150 ein spez. Gewicht von 0,970. Beim Stehen in der Kältemischung war keinerlei Ausscheidung eines festen Bestandteiles oder Neigung zum Erstarren zu bemerken. Ein Tropfen von dem Öl auf Papier gebracht, hinterliefs einen erst nach Monaten verschwindenden Fettfleck. Klar löslich war das Öl nur in Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform; mit Alkohol und anderen mit Wasser leichter mischbaren Lösungsmitteln, wie Eisessig, gab es eine starke Trübung. Ich glaubte, diesen Umstand zu einer Trennung der in letztgenannten Mitteln unlöslichen Bestandteile des Öles von etwa darin löslichen verwerten zu können. Daraufhin angestellte Versuche ließen aber diesen

Weg als einen sehr umständlichen erkennen. Der in Alkohol unlösliche Teil, der, wie ich hierbei sah, ebenfalls flüssig, nur von etwas dickerer Konsistenz war, setzte sich in dem Gemisch von Alkohol und Öl nur sehr schwierig und unvollkommen zu Boden; ihn auf diese Weise von den anderen Körpern zu isolieren und rein zu erhalten, war daher kaum möglich. Weiter unten erwähnte Thatsachen gaben mir dazu anderweitige Mittel an die Hand.

### Chemisches Verhalten gegen allgemeine Reagentien.

Schwefel und Stickstoff waren durch die bezüglichen Reaktionen nicht in dem Öl nachzuweisen. Metallisches Kalium verwandelte sich darin unter lebhafter Gasentwickelung in eine gelbe schmierige Masse, in der sich nach dem Erwärmen weder Schwefelkalium noch Cyankalium fand. Das Öl enthielt also nur kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoff-haltige Bestandteile.

Über die Gegenwart resp. Abwesenheit gewisser Verbindungen mit charakteristischen chemischen Eigenschaften sollten folgende Reaktionen Aufschluß geben:

Gegen Lackmusfarbstoff war das Öl indifferent; freie Säuren, wie sie in manchen ätherischen Ölen vorkommen, enthält dasselbe also nicht.

Auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchloridlösung zu dem mit Alkohol versetzten Öl trat eine trotz der Trübung deutlich erkennbare Blaufärbung ein, welche auf die Anwesenheit von Phenolen deutete.

Wässerige Kalilauge mit dem Öl geschüttelt, entzog demselben einen in Alkohol klar löslichen Körper, der sich mit Eisenchlorid stark blau färbte.

Mit nicht zu verdünnter alkoholischer Kalilauge versetzt, erstarrte das Öl binnen kurzer Zeit zu einem Krystallbrei.

Beim Erwärmen oder auch schon beim bloßen Stehenlassen des Öles mit etwas alkoholisch-ammoniakalischer Silberlösung trat eine Reduktion unter starker Spiegelbildung ein.

Eine Lösung von saurem schweftigsauren Natron und etwas Alkohol mit Öl zusammengebracht, gab keinerlei krystallinische Ausscheidung, abgesehen von der des zugesetzten Salzes selbst; ebenso negativ verlief der Versuch bei Anwendung von Hydroxylamin; aldehyd- oder ketonartige Körper waren also nicht zugegen.

#### Fraktionierte Destillation.

Behufs Trennung der einzelnen Bestandteile des Öles schlug ich zunächst den üblichen Weg der fraktionierten Destillation ein, wobei mich die vorstehend gewonnenen Anhaltepunkte leiteten.

Das Sieden begann bei 90°; von da bis 110° ging ein trübes Destillat über, zumeist Wasser, das dem Öl in nicht unbeträchtlicher Menge mechanisch beigemengt war. Denn wenn ich das zu destillierende Öl vorher mittels wasserfreien schwefelsauren Natrons genügend entwässert hatte, war ein derartiger Verlauf nicht zu bemerken.

Dann stieg das Thermometer plötzlich bis 160° und von da ab destillierte unter ununterbrochenem Steigen des Quecksilbers bis 200° ein klares, farbloses, stark lichtbrechendes Fluidum, das sich mit Eisenchlorid nicht merklich färbte, Silberlösung nur schwach reduzierte und sich gegen alkoholische Kalilauge indifferent verhielt.

Von 2100 ab ging, wieder unter kontinuierlichem Steigen des Thermometers bis 2500, ein ebenfalls farbloses Destillat über, das sich aber im Gegensatze zu dem vorigen beim Stehen an der Luft von oben her bräunte, mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine rein blaue Färbung gab, Silberlösung unter starker Spiegelbildung reduzierte und mit alkoholischer Kalilauge sofort in seiner ganzen Masse erstarrte. An Menge war dieses Destillat viel bedeutender als das vorhergehende.

Wenig über 2500 trat bei weiterem Erhitzen Dissociation ein.

Alle Destillate waren in Alkohol klar löslich, der Kolbenrückstand jedoch nur in Äther, Petroläther, Chloroform etc., er erhielt also den Bestandteil des Öles, welcher beim Mischen mit Alkohol oder Eisessig die Trübung hervorgerufen hatte.

### Die niedrig siedenden Bestandteile.

Die unter 2000 übergegangenen Anteile destillierten bei wiederholtem Fraktionieren in der Hauptsache zwischen 160 und 1850. Sie zeigten jetzt gar keine Färbung mehr mit Eisenchlorid und nur geringe Reaktion gegen Natriummetall. Durch die Elementaranalyse erwiesen sie sich als Kohlenwasserstoffe von der prozentischen Zusammensetzung der Terpene:

- I.  $0.3530 \,\mathrm{g}$  gaben  $1.1320 \,\mathrm{g}$  CO<sub>2</sub> und  $0.3860 \,\mathrm{g}$  H<sub>2</sub>O.
- II.  $0.2120 \,\mathrm{g}$  ,  $0.6840 \,\mathrm{g} \,\mathrm{CO}_2$  ,  $0.2230 \,\mathrm{g} \,\mathrm{H}_2\mathrm{O}$ .

| Berechnet für $C_{10}H_{16}$ |        | I.    | II.   | Mittel. |
|------------------------------|--------|-------|-------|---------|
|                              | Proz.  | Proz. | Proz. | Proz.   |
| $\mathbf{C}$                 | 88,23  | 87,42 | 87,96 | 87,69   |
| $\mathbf{H}$                 | 11,76  | 12,15 | 11,68 | 11,91   |
|                              | 100,00 |       |       | 99,60   |

Die Fraktion hatte bei 15°C. ein spez. Gewicht von 0,8019 und drehte in 200 mm langer Schicht im Wild'schen Polaristrobometer die Schwingungsebene des polarisierten Lichtstrahls um 6°0 nach links.

Schon diese geringe Ablenkung im Verein mit dem inkonstanten Siedepunkte machte es wahrscheinlich, daß neben niedrigsiedendem aktiven Pinen inaktives, höhersiedendes Dipenten vorliege. Beider Trennung durch fortgesetztes Fraktionieren konnte ich wegen der geringen Mengen, die mir stets nur zur Verfügung standen, weil das Öl verhältnismäßig wenig von den Kohlenwasserstoffen enthält, nur sehr unvollkommen durchführen.

Aus dem zuerst überdestillierenden Teile erhielt ich beim Bromieren in Alkoholäther nach der Wallach'schen Vorschrift ein flüssiges, mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtiges und auf diese Weise zu reinigendes Bromid von hellgelber Farbe und fruchtähnlichem Geruch. Die Brombestimmungen, bei denen der Körper im Tigel mit Ätzkalk — meist unter Zusatz von etwas Salpeter zur Oxydation von abgeschiedener Kohle — geglüht und dann das Brom aus der Bromealeiumlösung als Bromsilber gefällt und gewogen wurde, ließen den Körper als das Dibromid erkennen, welches für Pinen charakteristisch ist:

I. 
$$0.5210 \,\mathrm{g}$$
 gaben  $0.6230 \,\mathrm{g}$  Ag Br =  $0.2651 \,\mathrm{g}$  Br.  
II.  $0.5600 \,\mathrm{g}$  ,  $0.7200 \,\mathrm{g}$  Ag Br =  $0.3063 \,\mathrm{g}$  Br.

|               | rechnet für C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>2</sub> | I.    | II.    |  |  |
|---------------|---|-------|--------|--|--|
|               | Proz.   | Proz. | Proz.  |  |  |
| $\mathbf{Br}$ | 54,05   | 50,80 | 54,50. |  |  |

Aber auch aus dem höher siedenden Anteile der Fraktion erhielt ich weder mit Chlorwasserstoff noch mit Brom feste krystallinische Produkte, sondern ebenfalls nur Flüssigkeiten. Unter der oben gedachten Annahme, daß neben Pinen auch Dipenten in dem Öle enthalten ist, erklärt sich dies sehr einfach. Es ist dieser Teil der Fraktion infolge

der unvollkommenen Trennung noch ein Gemenge beider Terpene, liefert also auch ein Gemenge der Halogenderivate des Pinens und Dipentens, welches nach Wallach meist einen sehr niedrigen Schmelzpunkt besitzt<sup>1</sup> und daher bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Nur mittels Bromwasserstoff erhielt ich einmal eine kleine Menge fester Produkte.

Beim Invertieren aber, d. h. beim Erhitzen im geschlossenen Rohre bis auf 250 bis 2700, geht bekanntlich Pinen über in Dipenten. Nach Vornahme dieser Operation musste also die ganze Fraktion aus Dipenten bestehen, vermengt mit polymerisiertem Terpen. Der Inhalt des Rohres war nach drei- bis vierstündigem Erhitzen bei der erwähnten Temperatur äußerlich unverändert, nur etwas dickflüssiger und in Alkohol zum Teil unlöslich geworden. Beim Destillieren desselben gingen von 175 bis 2000 in Alkohol lösliche Teile über, dann bis 2500 nur noch wenige Tropfen, die sich ebenfalls mit Alkohol klar mischten. Das meiste jedoch, stets mehr als die Hälfte, blieb auch über 3200 erhitzt noch im Kolbenrückstand, der von zähflüssiger Konsistenz, gelbbraun und in Alkohol unlöslich war. Die Fraktion 175 bis 2000 mußte jetzt Dipenten sein. Es gelang mir indes bei mehrfachen Versuchen nie, das für dieses Terpen charakteristische krystallinische Tetrabromid daraus herzustellen. Das Brom wurde von der Lösung des Terpens in 4 Teilen Alkohol und 4 Teilen Äther lebhaft absorbiert, es entwickelten sich aber auch jedesmal beträchtliche Mengen von Bromwasserstoff dabei, wie an den der Flüssigkeit entsteigenden Nebeln zu erkennen war; nach dem Verdunsten hinterblieb nur flüssiges Bromid. Ich nahm nun an. jener Bromwasserstoff könnte in statu nascendi nicht nur selbst Additionsprodukte mit noch unverändertem Terpen bilden, so dass wieder Gemische von Halogenderivaten entständen, sondern auch das Dipenten, das nach Wallach, wenn nicht ganz sorgfältig gekühlt wird, sehr leicht durch Säuren, wie Chlor- und Bromwasserstoff, in Terpinen invertiert werden kann,2 in dies Terpen überführen. Letzteres aber bildet keine festen Halogenderivate, wohl aber ein flüssiges Bromwasserstoffadditionsprodukt, welches ein außerordentliches Lösungsvermögen für feste Halogenderivate der Terpene besitzt. Deshalb suchte ich die Einwirkung des Bromwasserstoffs in der Weise zu vermeiden, dass ich beim Bromieren

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Annalen der Chemie 225, p. 291 bis 316; 227, p. 282; 230, p. 225; 238, p. 78; 241, p. 288.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Annalen der Chemie 239.

bromsaures Kali in Substanz zusetzte, welches ich mir jedesmal durch Versetzen von etwas Kalilauge mit Brom. Erwärmen des Gemisches und Auswaschen des entstehenden Niederschlages zuerst mit Wasser und dann mit Alkohol darstellte. In der That bemerkte ich dann beim Bromieren auch nicht die Spur einer Entwickelung von Bromwasserstoff. Derselbe hatte sich, wie gewünscht worden, mit der Bromsäure zu Brom und Wasser umgesetzt. Dass dies wirklich der Fall war, dass nämlich das bromsaure Kali zum größten Teil zu Bromkalium reduziert worden war, ging daraus hervor, dass nach dem Abgiessen der Flüssigkeit von dem Salz das letztere sich beim Übergießen mit Wasser bis auf eine geringe Menge überschüssigen bromsauren Kalis sofort löste. In der abgegossenen Flüssigkeit, die das Reaktionsprodukt in Alkohol und Ather enthielt, hatte sich jetzt schon nach wenigen Stunden eine zunächst flüssige, aber bald krystallinisch erstarrende Auscheidung am Boden des Gefäßes angesammelt. Ein gleichzeitig nebenher unter sonst ganz denselben Bedingungen, aber ohne Zusatz von bromsaurem Kali angestellter Bromierungsversuch ergab wieder nur flüssige Produkte. Das krystallinische Bromid hatte nach dem Umkrystallisieren aus warmem Essigäther den Schmelzpunkt 1230, welcher dem des Dipententetrabromids 1250 sehr nahe kommt. Eine Brombestimmung identifizierte es mit letzterem:

 $0.3240~\rm g$  gaben  $0.5285~\rm g$   $\rm AgBr=69.41$  Proz. Br. Für  $\rm C_{10}H_{16}Br_4$  berechnet sich: 70.17 Proz. Br.

Das durch Invertieren entstandene Terpen, welches von 175 bis 2000 überdestillierte, war sonach Dipenten.

Den nicht übergegangenen, hochsiedenden, in Alkohol und Eisessig unlöslichen, in Äther, Chloroform etc. löslichen, polymerisierten Kohlenwasserstoff bromierte ich ebenfalls und zwar in Chloroformlösung. Auch hier entwickelte sich ohne Zusatz von bromsaurem Kali eine außerordentlich große Menge von Bromwasserstoff, bei Gegenwart des ersteren aber keine Spur davon, und das Produkt war in diesem Falle auch wesentlich reiner. Dasselbe fiel beim Eingießen der Chloroformlösung in Alkohol als weißer bis gelber amorpher Niederschlag zu Boden und konnte leicht abfiltriert werden. Es war ganz wie der Kohlenwasserstoff selbst, aus dem es entstanden, in Alkohol und Eisessig unlöslich, in Äther, Chloroform etc. löslich. Krystallinisch indes konnte ich es auf keine Weise erhalten. Ebensowenig ließ sich ein bestimmter Schmelzpunkt feststellen. Es schien beim Erwärmen allmählich zu erweichen,

wobei es sich dunkel färbte. Auch beim Übergießen mit Lösungsmitteln verwandelte es sich, bevor es in Lösung ging, in eine harzähnliche dunkle Masse; gefällt wurde es aus der braunroten Auflösung mittels Alkohol oder Eisessig wieder als weißgelber Niederschlag. Dem Bromgehalt nach war der Körper gemäß der Formel  $(C_5H_8Br)x$  zusammengesetzt:

I. 0.2940 g gaben 0.3710 g AgBr = 53.67 Proz. Br. II. 0.3650 g , 0.4680 g AgBr = 54.54 Proz. Br. Für ( $C_5H_8\text{Br}$ )x berechnet sich 54.05 Proz. Br.

Es lag sonach wahrscheinlich das Tetrabromid C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>4</sub> des durch Polymerisation des Dipentens entstandenen Diterpens vor, welch' letzteres durch Kondensation von zwei Molekülen Dipenten in der Weise gebildet sein musste, dass dabei zwei freie Valenzen des einen Moleküls zwei des anderen sättigen und im ganzen nur noch vier freie Valenzen übrig bleiben. Wie weiter unten ersichtlich, ist der in Rede stehende polymere Kohlenwasserstoff identisch mit dem einen Bestandteile des Rohöles, also schon fertig gebildet in diesem enthalten. Und das schien mir ein weiterer Grund zu sein für die Berechtigung der Annahme, dass in der unter 2000 siedenden Fraktion des Öles neben Pinen, welches durch vorstehende Thatsache sicher konstatiert ist, auch Dipenten vorhanden wäre. Denn man darf wohl annehmen, daß derselbe Prozeß, der beim Erhitzen im geschlossenen Rohre sich in einigen Stunden vollzogen hat, langsam zum Teil schon vorher, im Organismus der Pflanze vielleicht. vor sich gegangen ist. Aus dem ursprünglich vorhandenen Pinen entstand zunächst, wie dort, das Dipenten, und erst dieses Terpen mit seinen vier freien Valenzen konnte sich dann zu dem polymeren Terpen des Öles mit der oben gedachten Anzahl der freien Valenzen kondensieren.

Zur Herstellung anderer für die Charakterisierung der Terpene weniger wichtigen Verbindungen habe ich noch folgende Versuche gemacht:

Mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, zeigte sich der niedrig siedende Teil nach dem Auswaschen der zähen Flüssigkeit mit verdünnter Kalilauge vollständig in das feste Kamphen verwandelt; aus dem höher siedenden Anteil erhielt ich bei der gleichen Behandlung weniger davon.

Terpinhydrat darzustellen, habe ich mehrfach versucht, aber stets ohne Erfolg.

538

Salpetrige Säure gab mit den Terpenen auf keine Weise ein Additionsprodukt, welches sie mit Terpinen äußerst leicht bildet. Terpen, das einzige, welches neben Dipenten noch hätte in Frage kommen können, ist somit gleichfalls ausgeschlossen.

### Die sauerstoffhaltigen Bestandteile des Öles.

Der über 2000 siedende Anteil des Öles ging schliefslich beim wiederholten Fraktionieren wesentlich zwischen 240 und 2500 über. Mit alkoholischer Kalilauge erstarrte die ganze Fraktion zu einem Krystallbrei, den ich durch Abpressen zwischen Filtrierpapier von anhaftender Flüssigkeit befreite und mittels verdünnter Schwefelsäure zersetzte. Das sich jetzt ausscheidende Öl siedete beim Rektifizieren von 243 bis 2480, war farblos, färbte sich aber an der Luft von oben her rasch braun, gab mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine rein blaue Farbe und reduzierte ammoniakalische Silberlösung sehon in der Kälte unter starker Spiegelbildung, alles Eigenschaften, die es im Verein mit dem unverkennbaren Geruch nach Nelken schon von vornherein als Eugenol charakterisieren. Eine Elementaranalyse hob jeden Zweifel an der Identität des Körpers mit dem genannten Phenol:

0.1920 g gaben 0.1265 g H<sub>2</sub>O und 0.5170 g CO<sub>2</sub>.

|              | Berechnet für              | Gefunden:   |  |  |
|--------------|----------------------------|-------------|--|--|
|              | $\mathrm{C_{10}H_{12}O_2}$ | Geranden.   |  |  |
| $\mathbf{C}$ | 73,17 Proz.                | 73,49 Proz. |  |  |
| $\mathbf{H}$ | 7,31 ,,                    | 7,32 ,,     |  |  |

Die Anwesenheit von Eugenol im Bay-Öl findet sich bereits bei Flückiger1 konstatiert.

II.

Die von der Eugenolkaliumverbindung abgepresste Flüssigkeit zeigte stets einen eigentümlichen, angenehmen anisartigen Geruch. Da dieselbe aber immer noch beträchtliche Mengen von Eugenol enthielt, das sich als Kaliumverbindung in überschüssig zugesetzter alkoholischer Kalilauge reichlich löst, so schien es anfangs, dass der so eigentümlich riechende Körper nur in untergeordneter Menge neben Eugenolkalium

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Flückiger, Pharm. Chemie, Aufl. v. 1888, p. 423.

in der Flüssigkeit enthalten sei, so daß er sich der genaueren Untersuchung entzog, bis ich denselben endlich auf einem anderen Wege in nennenswerten Quantitäten und derartig rein erhielt, daß ich ihn zu bestimmen imstande war.

Nachdem ich nämlich Eugenol konstatiert hatte, ging ich zur besseren Abscheidung desselben aus dem Öl fortan einen anderen Weg. mischte das Rohöl mit viel Petroläther, etwa im Verhältnis von 1:5. und schüttelte diese Lösung mit festem Ätzbaryt. Das Eugenol setzte sich dann als Eugenolbaryum mit dem überschüssigen Baryt zu Boden und die anderen Bestandteile blieben im Petroläther gelöst, waren also leicht davon zu trennen, das Eugenol selbst aber durch Zersetzen der Barvumverbindung mittels Salzsäure und Rektifizieren leicht rein und von ganz konstantem Siedepunkte 2470 zu erhalten. Aus der Lösung der anderen Bestandteile destillierte ich zunächst im Wasserbade den Petroläther ab und fraktionierte dann. Das Destillat ging zum größeren Teil unter, zum kleineren über 2000 über; etwa ein Drittel des Ganzen aber blieb von 2500 an, wo ich Zersetzung bemerkte und deshalb die Destillation abbrach, im Rückstand, welcher wie gewöhnlich in Alkohol nur höchst unvollkommen löslich war. Die ersten Anteile des Destillats bildeten die Terpene. Das über 2000 siedende reagierte mit Eisenchlorid blaugrün und reduzierte Silberlösung, enthielt also noch Eugenol. Außerdem verwandelte es sich im geschlossenen Rohre erhitzt zum größten Teil in das oben beschriebene Diterpen, das durch die Unlöslichkeit in Alkohol, die Schwerflüchtigkeit und das Bromid charakterisiert wurde. Es war also auch noch mit den Terpenen vermischt, so dass diese und das Eugenol die wesentlichen Bestandteile der Fraktion bilden mußten.

Als ich aber endlich das vom Eugenol befreite Öl unter Minderdruck fraktionierte, und zwar zugleich auch zu dem Zwecke, den in Alkohol unlöslichen, stets im Rückstande verbleibenden hochsiedenden Anteil des Öles ebenfalls überzudestillieren, bekam ich erstlich die Terpene viel besser gesondert von den höher siedenden Körpern und erhielt zweitens eine zwar nicht große, aber doch beachtenswerte Fraktion hinter den Terpenen, ehe ich Zersetzung bemerkte. Der in Alkohol unlösliche Körper ging jedoch auch dabei nicht ins Destillat. Dieses war vielmehr bis zum letzten Tropfen in Alkohol klar löslich. Die zuletzt übergegangene Fraktion mischte sich im Gegenteil sogar mit der geringsten Menge des genannten Lösungsmittels völlig klar, also viel leichter, als die vorher siedenden Kohlenwasserstoffe. Schon daraus

540

war ersichtlich, daß sie aus sauerstoffhaltigen Körpern bestehen mußte. Dem Verhalten zu Eisenchlorid und Silberlösung nach enthielt sie noch etwas Eugenol. Nachdem ich sie aber mit wässeriger Kalilauge geschüttelt und wieder mit Äther ausgezogen hatte, hinterließ dieser nach dem Verdunsten ein gar nicht mehr auf Eisenchlorid reagierendes und Silberlösung nicht mehr reduzierendes Öl von demjenigen Geruche, welchen die von der Eugenolkaliumverbindung abgepreßte Flüssigkeit immer gezeigt hatte. Bei der Destillation ging dasselbe fast vollständig zwischen 240 und 2500 und schließlich bei 243 bis 2460 über, also ungefähr bei derselben Temperatur wie das Eugenol, mit dem es daher beim Fraktionieren des Rohöles stets zusammen überdestilliert war, soweit es nicht, da ich die Destillation immer bald nachher wegen beginnender Zersetzung unterbrach, im Rückstande geblieben war.

Im allgemeinen zeigte sich der Körper gegen Reagentien sehr indifferent. Er liefs weder die Eigenschaften einer Säure, noch eines Aldehydes oder Ketons, noch eines Phenols oder eines Esters verkennen. Kalilauge wirkte nicht auf ihn ein, selbst Schmelzen mit festem Ätzkali veränderte ihn nicht, wie sich nachher aus der Elementaranalyse des Reaktionsproduktes ergab. Nur Brom absorbierte er heftig ohne Entwickelung von Bromwasserstoff, mußte also freie Valenzen enthalten. Einen Fingerzeig für die Beurteilung der Substanz gab die Elementaranalyse:

| ۰ |     |                              |       |                       |                  |                                   |
|---|-----|------------------------------|-------|-----------------------|------------------|-----------------------------------|
|   | I.  | 0,2290 g                     | gaben | $0{,}1682~\mathrm{g}$ | ${\rm H_2O}$ und | $0,6164~\mathrm{g}~\mathrm{CO}_2$ |
|   | II. | $0{,}3195~\mathrm{g}$        | "     | $0{,}2350~\mathrm{g}$ | $H_2O$ ,,        | $0.8700 \mathrm{~g~CO}_2$         |
|   |     | $ m Berechn}  m C_{11}H_{1}$ |       | ·I.                   | II.              | Mittel.                           |
|   |     | $\Pr$                        | Z.    | Proz.                 | Proz.            | Proz.                             |
|   | (   | 74,1                         | 16    | 73,40                 | $74,\!26$        | 73,83                             |
|   | 1   | H 7.8                        | 37    | 8.16                  | 8.17             | 8.16 <sub>c</sub> .               |

Die erhaltenen Zahlen führen auf die Formel  $C_{11}H_{14}O_2$ , welche ein Atom Kohlenstoff und zwei Atome Wasserstoff mehr enthält als die des Eugenols. Dies läßt in Berücksichtigung des Umstandes, daß der Körper kein Phenol mehr ist, aber sich durch die Reaktion gegen Brom noch als ungesättigte Verbindung erwiesen hat, und des Siedepunktes auf den Methyläther des Eugenols schließen. Weitere Untersuchungen haben diese Vermutung bestätigt.

Zunächst oxydierte ich den Körper mittels Kaliumpermanganat, indem ich ihn in Wasser verteilt so lange unter Umschütteln, aber ohne

Erwärmen, mit einer verdünnten Lösung des genannten Oxydationsmittels versetzte, bis die Flüssigkeit längere Zeit rot blieb. Die vom Braunstein abfiltrierte klare Lösung ließ nach dem Eindampfen bis auf ein geringes Volumen beim Versetzen mit konzentrierter Phosphorsäure eine feste Säure ausfallen, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol von rein weißer Farbe war, den Schmelzpunkt von 180° und auch die Zusammensetzung der Veratrumsäure hatte:

I.  $0{,}1046$  g gaben  $0{,}0515$  g  $H_2O$  und  $0{,}2325$  g  $CO_2$ . II.  $0{,}0996$  g ,  $0{,}0480$  g  $H_2O$  ,  $0{,}2190$  g  $CO_2$ .

| E            | Serechnet für $C_9H_{10}O_4$ | I.    | П.    |
|--------------|------------------------------|-------|-------|
|              | Proz.                        | Proz. | Proz. |
| $\mathbf{C}$ | 59,35                        | 60,62 | 59,95 |
| H            | 5,49                         | 5,36  | 5,35  |

Durch Auflösen der Säure in Ammoniak, Verjagen des Überschusses des letzteren auf dem Wasserbade und Fällen mit Silbernitrat stellte ich mir das Silbersalz der Säure dar; dasselbe fiel als dicker weißer Niederschlag. Von diesem hinterließen beim Glühen im Tiegel:

I. 0,2519 g: 0,0943 g Silber, d. i. 37,57 Proz., und 0,1266 g: 0,0480 g ,, d. i. 37,91 ,, während veratrumsaures Silber 37,37 Proz. Silber enthält.

Neben Veratrumsäure hatte sich bei der Oxydation eine beträchtliche Menge Kohlensäure gebildet, wie sich beim Versetzen mit Phosphorsäure durch starkes Aufbrausen zu erkennen gegeben hatte. Die stark phosphorsaure Flüssigkeit verdünnte ich nun nach dem Ausfällen der Veratrumsäure mit Wasser und unterwarf sie einer Destillation mittels Wasserdampfes, um etwa gebildete flüchtige Säuren zu erhalten. Das Destillat reagierte indes fast völlig neutral, nur in den zuerst übergehenden Tropfen schwach sauer. Es gab keine Reduktion mit Silberlösung, enthielt also keine Ameisensäure; ebensowenig war nach dem Abdampfen desselben mit kohlensaurem Natron, bei dessen Zusatz kein Aufbrausen stattfand, beim Erhitzen der zurückgebliebenen Salzmasse mit arseniger Säure der Geruch nach Kakodyloxyd wahrzunehmen, es hatte sich also auch keine Essigsäure gebildet, wie überhaupt keine leicht flüchtige Säure in nennenswerter Menge. Der Inhalt des Destillationskolbens wurde jetzt mit Ammoniak übersättigt, mit Chlorcalcium ausgefällt und der reichlich entstehende weiße Niederschlag mit Essigsäure in der Wärme behandelt. Darin löste er sich nur teilweise, be542

stand also nicht allein aus phosphorsaurem Kalk. Der ungelöst gebliebene Teil, der in salpetersaurer Lösung mit molybdänsaurem Ammon keine Phosphorsäurereaktion mehr zeigte, wurde abfiltriert, ausgewaschen und bei 1000 getrocknet. Davon gaben

- I. 0.3970 g im Tiegel bis zu konstantem Gewicht geglüht: 0.1530 g CaO = 38.53 Proz. und
- II. 0.4530 g: 0.1750 g CaO = 38.63 Proz.

Die erhaltenen Zahlen stimmen mit den für oxalsauren Kalk berechneten beinahe überein: COO OOO Ca enthält 38,35 Proz. CaO. Durch Digerieren des Kalksalzes mit einer konzentrierten Lösung von kohlensaurem Kali, Abfiltrieren des entstehenden kohlensauren Kalkes, Ausfällen des Filtrates mittels essigsaurer Bleilösung und Zersetzen des in Wasser suspendierten Bleiniederschlages mittels Schwefelwasserstoffs erhielt ich die freie Säure in wässeriger Lösung, aus welcher sie beim Eindampfen auskrystallisierte. Die Krystallmasse löste sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in konzentrierter Schwefelsäure ohne Färbung unter Entwickelung von blau brennendem Kohlenoxyd. Hierdurch sowie durch das Kalksalz ist die Säure als Oxalsäure charakterisiert.

Während des Oxydierens hatte sich ein angenehmer vanillinartiger Geruch bemerkbar gemacht, der dann namentlich dem Braunsteinniederschlage anhaftete und wohl einem intermediären Oxydationsprodukte zukam. In der für die Untersuchung nötigen Menge konnte ich dasselbe jedoch nicht erhalten.

Als wesentliche Produkte hatte die Oxydation des Körpers von der Zusammensetzung  $C_{11}H_{14}O_2$  ergeben: Veratrumsäure, Kohlensäure und Oxalsäure. Die Entstehung der Veratrumsäure läfst jetzt die Formel  $C_6H_3$ .  $C_3^1H_5$ .  $OCH_3$ .  $OCH_3$  als unzweifelhaft richtig erscheinen.

Diese Formel kann der herrschenden Theorie nach drei verschiedenen Körpern zukommen, entsprechend den drei Arten der Atomanordnung in der Gruppe  $\mathrm{C_3H_5}$  und ihres Anschlusses an den Kern, nämlich

nach der ersten Formel zusammengesetzte Körper enthält die eigentliche Allylgruppe, wie sie im Eugenol angenommen wird und durch die bei vorsichtiger Oxydation des letzteren beobachtete Bildung der Homovanilinsäure¹ wohl auch erwiesen ist; der so konstituierte Körper ist daher das eigentliche Methyleugenol. Die Konstitution der zweiten Formel nimmt Petersen² in einer von ihm im Oleum Asari europaei aufgefundenen Verbindung von derselben Zusammensetzung und Stellung der Seitengruppen an, die er also mit Unrecht für Methyläther des Eugenols erklärt; sie ist vielmehr, falls sie die beregte Konstitution besitzt, als der Methyläther des neuerdings dargestellten Isoeugenols anzusehen. Der dritten Formel entspricht bis jetzt weder ein in der Natur vorgefundener noch ein auf synthetischem Wege erhaltener Körper. Es gibt aber auch keine Thatsache, welche gegen die Existensfähigkeit eines solchen spräche. Diese dritte Möglichkeit der Konstitution in der Gruppe C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> verdient also ebenfalls berücksichtigt zu werden.<sup>3</sup>

Um nun zu entscheiden, ob die in Rede stehende Verbindung mit dem eigentlichen Methyleugenol identisch ist, eine Annahme, die nahe liegt, weil Eugenol selbst ein Bestandteil des Öles ist, oder ob ihr eine der anderen Konstitutionsformeln zukommt, ging ich daran, dieselbe zu vergleichen, einmal mit dem wirklichen Methyleugenol, das ich mir synthetisch aus dem Eugenol meines Öles leicht beschaffen konnte, und andererseits auch mit dem im Asarumöl enthaltenen Körper

$$C_6H_3$$
.  $C_3\overset{1}{H}_5$ .  $O\overset{3}{CH}_3$ .  $O\overset{4}{CH}_3$ .

Zu diesem Zwecke stellte ich mir aus reinem Eugenol durch Erwärmen desselben mit alkoholischer Kalilauge und frisch bereitetem Jodmethyl bei aufgesetztem Rückflußkühler reines Methyleugenol dar. Ich erhielt dasselbe als ein farbloses Öl vom Siedepunkt 243 bis 2450 und von ganz demselben Geruch, wie ihn der fragliche Körper und früher die vom Eugenolkalium abgepreßte Flüssigkeit zeigte. Der betreffende Anteil des Oleum Asari hatte dagegen einen völlig anderen Geruch. Im Siedepunkt unterschieden sich die drei Öle nicht wesentlich.

Ich versuchte nun die Darstellung von Derivaten zum Zwecke der weiteren Vergleichung.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Bericht d. d. chem. Ges., Bd. 15, p. 2069.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Petersen, Beiträge zur Kenntnis der flüchtigen Bestandteile der Wurzel und des Wurzelstockes von Asarum europaeum. Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 21, p. 1057.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Bericht d. d. chem. Ges., Bd. 15, p. 2069. Dort wird diese Möglichkeit für Eugenol, wie es scheint, als ausgeschlossen angesehen.

Das Eugenol bildet neueren Versuchen zufolge in ätherischer Lösung bromiert die krystallinische Verbindung C<sub>6</sub>HBr<sub>2</sub>. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>. OCH<sub>2</sub>. OH. die ich auch bei Anwendung von bromsaurem Kali beim Bromieren sehr schön farblos erhielt. Auf dieselbe Weise behandelte ich nun a) das synthetisch gewonnene Methyleugenol, b) den im Bay-Öl und c) den im Asarum-Öl befindlichen Körper derselben Zusammensetzung unter ganz gleichen Bedingungen mit Brom. Dasselbe wurde von allen drei Ölen lebhaft absorbiert, und zwar, da ich auch hier bromsaures Kali zugesetzt hatte, nicht, wie bei Petersen, unter Bromwasserstoffentwickelung. Nachdem die Absorption beendet war, ließ ich verdeckt stehen; die Flüssigkeit hatte jetzt bei a) und b) eine rote, bei c), wie auch Petersen angibt, eine grüne Farbe angenommen. Schon nach einem halben Tage krystallisierten bei den beiden ersteren in ganz derselben Weise kleine sternförmig gruppierte Nadeln heraus und nach dem völligen Verdunsten des Äthers war der ganze Boden der Gefässe damit bedeckt. Bei dem dritten Versuch dagegen war selbst nach tagelangem Stehen nichts als ein dickflüssiges Öl am Boden zu bemerken, das auch beim Lösen in wenig heißem Alkohol oder Eisessig und starkem Abkühlen keine festen Produkte lieferte. Die Krystalle von a) und b) hatten nach mehrmaligem Abwaschen mit Alkoholüther, worin sie sich zum Teil lösten. aber wiederzugewinnen waren, ein rein weißes Aussehen und beiderseits denselben Schmelzpunkt von 830, sowie den gleichen Bromgehalt:

> 0,3148 g des Bromides von a) gaben 0,3550 g AgBr, d. i. 47,96 Proz. Brom;

> 0,2620 g des Bromides von b) gaben 0,2945 g AgBr, d. i. 48,01 Proz. Brom.

Dieser Bromgehalt führt auf die Formel C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> oder C6H3.C3H5Br2.OCH3.OCH3, welcher 47,33 Proz. Brom entsprechen.

Hieraus ist zunächst ersichtlich, daß das Bromid des Eugenolmethyläthers — denn bei a) lag dieser notorisch vor — nicht wie das oben erwähnte krystallinische Bromid des Eugenols selbst auch Wasserstoff des Kernes substituiert, sondern Brom nur an die Allylgruppe addiert enthält. Ferner folgt aus der Identität der Bromide von a) und b) auch die der Körper selbst, die ja auch sonst, in Geruch, Siedepunkt etc., völlig übereinstimmen, d. h. der im Öl von Myrcia acris vorhandene Körper ist der Methyläther des eigentlichen Eugenols.

Der im Asarum-Öl enthaltene Körper der gleichen Zusammensetzung zeigte bis jetzt, abgesehen von der Bildung der Veratrumsäure, bei der Oxydation keinerlei Übereinstimmung mit jenem. Dazu konnte ich noch einen weiteren Unterschied konstatieren. Aus der von Petersen untersuchten Verbindung erhielt ich, ebenso wie dieser selbst, sehr leicht das krystallinische Reaktionsprodukt mittels salpetriger Säure, wogegen sowohl das synthetisch dargestellte, als auch das im Bay-Öl enthaltene Methyleugenol unter ganz gleichen Bedingungen stets, selbst nach mehrmonatlichem Stehen, nur flüssige Produkte lieferte. Im Oleum Asari ist nach alledem nicht der Methyläther des Eugenols vorhanden, sondern vielleicht der des Isoeugenols von der Formel, die Petersen angibt, vielleicht aber auch der eines zweiten bisher noch nicht aufgefundenen oder dargestellten Isoeugenols mit der oben an dritter Stelle angegebenen Art der Konstitution in der Seitengruppe C3H5. Veratrumsäure muß jede dieser beiden Verbindungen bei der Oxydation ebenso liefern wie der Methyläther des eigentlichen Eugenols. Neben Veratrumsäure hatte Petersen unter den Oxydationsprodukten seines Öles noch Oxalsäure, Kohlensäure und Essigsäure konstatiert. Die Oxalsäure erklärt er als durch Spaltung des Benzolkernes entstanden. Die Bildung der Essigsäure deutet er nach der Gleichung:

$$\mathbf{R} - \mathbf{CH} = \mathbf{CH} - \mathbf{CH_3} + 2\mathbf{O_2} = \mathbf{R} - \mathbf{COOH} + \mathbf{COOH} - \mathbf{CH_3}$$

und erblickt darin eine besondere Bestätigung seiner Annahme der Konstitution — CH = CH — CH<sub>2</sub> für die Seitengruppe, die er ebenfalls Allylgruppe nennt. Eine derartige Bestätigung läge jedoch in der Thatsache an sich insofern nicht, als die Essigsäure auch auf andere Weise entstanden gedacht werden kann, da bei der Oxydation nebenher eine Spaltung des Benzolkernes statthat, und in dem Falle auch Körper, die gar keine Methylgruppe enthalten, wie Pyrogallol u. a., Essigsäure geben. Nun liefert aber, wie oben an dem im Bay-Öl enthaltenen und späterhin nochmals an synthetisch gewonnenem Methyleugenol festgestellt wurde, die Oxydation des letzteren zwar ebenfalls Veratrumsäure, Oxalsäure und Kohlensäure, aber keine Essigsäure. Das verschiedenartige Verhalten der beiden gleich zusammengesetzten Körper kann wegen der beiderseitigen übereinstimmenden Beziehungen zur Veratrumsäure nur in einem Unterschiede in der Konstitution der Seitengruppe C3H5 begründet sein. Es sind daher auch die Vorbedingungen für die Bildung der Essigsäure bei der Oxydation des Asarumöles einerseits und die Ursache des Fehlens der genannten Säure unter den Oxydationsprodukten des Methyleugenols andererseits bei beiden zunächst in dieser Seitengruppe zu suchen. Für das Asarumöl wird dies am besten zum Ausdruck gebracht in der Formel  $R-CH=CH-CH_3$ . Es ist hiernach höchst wahrscheinlich, daß demselben in der That die angegebene Konstitution zukommt und die Bildung der Veratrumsäure und Essigsäure in der von Petersen angenommenen Weise vor sich geht. Das Methyleugenol,  $R-CH_2-CH=CH_2$ , kann danach bei der Oxydation zu Veratrumsäure nur zwei Molekeln einer Säure mit einem Atom Kohlenstoff, also Ameisensäure resp. Kohlensäure, aber keine Essigsäure abspalten, wie es thatsächlich der Fall ist.

### Der hochsiedende Bestandteil des Öles.

Während die überdestillierenden Anteile des Öles sich alle mit Alkohol und Eisessig klar mischten, war der Rückstand zum größten Teil darin unlöslich; er bestand also hauptsächlich aus demjenigen Körper, welcher die Ursache der Trübung des Öles beim Versetzen mit jenen Lösungsmitteln gewesen, und der selbst über 3000 nicht übergegangen war. Um die Substanz, die hier mit dunkelgefärbten harzigen Massen verunreinigt war, von diesen zu befreien, löste ich sie mehrmals in Äther und fällte sie mit Alkohol wieder aus, was hier besser gelang, als beim Rohöl selbst. Ganz rein aber konnte ich sie dadurch nicht erhalten. Nach 10- bis 12maligem Wiederholen der Manipulation stellte sie eine braune, zähflüssige, geruchlose Masse dar, die in Äther, Petroläther, Chloroform etc. leicht löslich, in den mit Wasser mischbaren Mitteln unlöslich war.

Um einigen Aufschluß über die Natur dieses Körpers zu erhalten, namentlich um zu erfahren, ob er den Methan- oder den Benzolderivaten zuzuzählen sei, behandelte ich ihn zunächst in wenig Petroläther, gelöst mit konzentrierter Schwefelsäure; nach dem Neutralisieren mittels kohlensauren Baryts erhielt ich jedoch kein Baryumsalz einer Sulfosäure. Auch aus einem Versuche, ihn mit Ätzkali zu schmelzen, konnte ich keinen Schluß ziehen, er erwies sich dagegen völlig indifferent. Dagegen absorbierte er lebhaft Brom. Elementaranalysen machte ich in großer Anzahl von der Substanz. Nach den ersten schien dieselbe einen Sauerstoffgehalt von 9 bis 10 Proz. zu besitzen. Je öfter ich sie aber der oben gedachten Reinigung unterwarf, desto geringer wurde die auf Sauerstoff zu verrechnende Differenz, bis es endlich die letzten Analysen außer Zweifel stellten, daß der Körper überhaupt keinen

Sauerstoff enthielt. Auch reagierte dann die Petrolätherlösung desselben so gut wie gar nicht mehr mit Natriummetall.

|              | I.    | 0,2490     | g gabe | n = 0.28 | 355 g  | $H_2O$ | und | 0,7322 | g    | $CO_2$          |       |
|--------------|-------|------------|--------|----------|--------|--------|-----|--------|------|-----------------|-------|
|              | II.   | 0,2720     | " "    | 0,28     | 505 ,, | 77     | ,,  | 0,7980 | 17   | 22              |       |
|              | III., | 0,1245     | ,, ,,  | 0,12     | 235 ,, | 27     | "   | 0,3870 | 77   | "               |       |
|              | IV.   | 0,1680     | ,, ,,  | 0,1      | 755 ,, | 22     | ,,  | 0,5310 | ,,   | 27              |       |
|              | V.    | 0,2120     | " "    | 0,22     | 200 ,, | 22     | "   | 0,6850 | ,,   | j,              |       |
|              | VI.   | $0,\!2055$ | 22 22  | 0,20     | 055 ,, | . 27   | 22  | 0,6730 | 77   | "               |       |
|              | VII.  | 0,2320     | ,, ,,  | 0,24     | 125,   | 77     | 27  | 0,7545 | "    | "               |       |
|              | I.    | II.        | III.   | IV.      | V.     | VI     | •   | VII.   |      | ttel y<br>VI, V |       |
| $\mathbf{C}$ | 80,20 | 80,01      | 84,77  | 86,19    | 88,11  | 89,2   | 29  | 88,69  | 88,  | 69 F            | Proz. |
| $\mathbf{H}$ | 10,51 | 10,23      | 11,02  | 11,60    | 11,52  | 11,1   | 15  | 11,61  | 11,  | 48              | ,,    |
|              | 90,71 | 90,24      | 95,79  | 97,79    | 99,63  | 100,4  | 14  | 100,30 | 100, | 17 F            | Proz. |

Die Mittelzahlen der drei letztaufgeführten Analysen stimmen ziemlich überein mit den Zahlen für die prozentische Zusammensetzung der Terpene (88,23 Proz. C und 11,76 Proz. H). Dies im Verein mit der Unlöslichkeit in Alkohol und dem hohen Siedepunkte berechtigte zu dem Schlusse, daß der vorliegende Körper ein hochsiedendes Polyterpen von der Zusammensetzung  $(C_5H_8)_x$  ist, wie sich ein ähnliches, ebenso mit Alkohol schwer mischbares auch im Nelkenöl neben Eugenol findet, und zwar, da der Siedepunkt des Körpers hier über 3000 liegt, wahrscheinlich nicht, wie im Nelkenöl, ein Sesquiterpen, sondern ein Diterpen  $C_{20}H_{32}$ .

In den äußeren Eigenschaften, wie Löslichkeit, Schwerflüchtigkeit, Konsistenz etc., stimmt der Kohlenwasserstoff vollständig überein mit dem oben beschriebenen durch Polymerisation der niedrig siedenden Terpene im geschlossenen Rohre entstandenen Diterpen. Die Identität beider zeigte sich auch in den Bromiden. Ganz in derselben Weise wie dort behandelte ich auch hier den Kohlenwasserstoff in Chloroformlösung mit Brom und erhielt beim Eingießen der Flüssigkeit in Alkohol ein Bromderivat mit ganz denselben Eigenschaften, wie sie das aus dem polymerisierten Diterpen enthaltene gezeigt hatte: einen in Alkohol und Eisessig unlöslichen, amorphen gelbweißen Niederschlag, der abfiltriert und getrocknet beim Erwärmen erweichte und sich dunkler färbte, beim Übergießen mit Lösungsmitteln, wie Chloroform, sich erst in eine dunkle harzige Masse zusammenballte, dann eine braunrote Lösung gab, mit Alkohol daraus aber wieder gelbweiß gefällt wurde, also in allen Stücken

dem obigen Diterpenbromid glich. Eine Brombestimmung zeigte auch annähernd den für  $\rm C_{20}H_{32}Br_4$  oben zu  $54,05\,\rm Proz.$  berechneten Bromgehalt:

 $0,2430 \,\mathrm{g}$  gaben  $0,3065 \,\mathrm{g}$  AgBr =  $53,68 \,\mathrm{Proz}$ . Br.

Der hochsiedende, in Alkohol unlösliche Bestandteil des Bay-Öles ist nach alledem dasselbe Polyterpen, welches auch künstlich aus Pinen darstellbar ist; und es scheint ein ähnlicher Akt der Inversion und Polymerisation, wie er sich beim Erhitzen des Pinens im geschlossenen Rohre bewerkstelligen läßt, ein Übergang des genannten Terpens durch Dipenten in Diterpen, auch auf natürlichem Wege, wahrscheinlich schon im Organismus der Pflanze, vor sich gegangen zu sein.

Im Bay-Öl sind also vorstehend folgende Körper konstatiert:

- 1. Terpene, und zwar: a) Pinen, b) nicht ganz sicher nachgewiesen, aber sehr wahrscheinlich, Dipenten, c) ein Polyterpen, wahrscheinlich Diterpen,
- 2. Eugenol, der Hauptbestandteil,
- 3. in geringerer Menge der Methyläther des vorigen.

### Über Acet-Orth-Amidochinolin.

Von G. M. Kyritz.

Nachdem es nach längeren Versuchen gelungen, obigen Körper rein darzustellen, sei, vorbehaltlich einer längeren Publikation über seine Herstellung und sein chemisches wie physiologisches Verhalten, bereits angegeben, daß derselbe bei einem Schmelzpunkte von  $102,5^{\circ}$  C. und einem über  $300^{\circ}$  C. liegenden Siedepunkte die größten Analogien mit dem Antifebrin auch bezüglich seiner Lösungsmittel zeigt. Er läßt sich unzersetzt destillieren, und ergab die Elementaranalyse für denselben die Formel:  $C_{11}H_{10}N_2O$ . Mit konzentrierter Kalilauge, ebenso mit konzentrierten Säuren, kann der Körper wieder in seine Komponenten zerlegt werden. Möglicherweise sind wir dadurch um ein neues Acetylderivat des Chinolins mit antipyretischen Eigenschaften bereichert. Zugleich möchte ich hiermit bis zur vollständigen Publikation mir die noch nötige Zeit und die Priorität sichern.

Bern, Laboratorium der Staatsapotheke.

### Zur Prüfung der Senegawurzel auf Identität und Alter.

Von Ludwig Reuter.

Am Schlusse meiner letzten Mitteilung über die Senegawurzel hatte ich einen Modus zur Prüfung derselben auf Identität und Alter vorgeschlagen; nachdem ich nun diesen Modus nochmals geprüft, sowie andere Methoden — Ausziehen der Wurzel mit gleichen Teilen Wasser und Weingeist oder mit Weingeist allein — versucht hatte, fand ich, daß folgende Methode die besten und schärfsten Resultate gibt:

5 g lufttrockener, geschnittener Senegawurzel werden mit ca. 30 g Äther unter öfterem Umschütteln ½ bis 1 Stunde maceriert; hierauf wird der ätherische Auszug in ein kleines Becherglas filtriert, in welchem sich ca. 20 ccm Wasser von 40 bis 50°C. befinden. Nach dem bei gelinder Wärme (30 bis 35°) erfolgten Verdunsten des Äthers schwimmt auf dem Wasser das Öl-Harz-Gemenge, während die Salicylsäure vom Wasser aufgenommen ist und nach Zusatz eines Tropfens einer verdünnten Eisenchloridlösung — ohne daß durch das aufschwimmende Öl und Harz die geringste Störung eintritt — eine tief violett-blaue Farbenreaktion hervorruft.

Sollte von kompetenter Seite die Aufnahme einer Methode zur Prüfung der Senegawurzel auf Salicylsäure in die Pharmakopöe nicht als notwendig erachtet werden, so dürfte es sich wenigstens empfehlen, daß in der Fassung des Artikels "Senega" der "Geruch" als Identität der Echtheit und Frische der Wurzel verlangt wird.

### Zinc. oxydat. pur. Arsenhaltig.

Von Dr. W. Stromeyer-Hannover.

Bei der Zusammenstellung der einzelnen Prüfungen von Zinc. oxydat. pur. Pharm. Germ. II ist wohl übersehen worden, auf einen Körper Rücksicht zu nehmen, dessen Gegenwart allerdings bei richtiger Bereitungsweise ausgeschlossen sein dürfte, nämlich auf Arsen.

Und doch haben ältere Werke, wie Graham-Otto, Pharm. Hannov, u. am., eine Prüfung auf jenen Körper aufgenommen, wohl in der richtigen Ansicht, daß trotz alledem eine Verunreinigung des Zinkoxydes mit Arsen vorkommen könnte.

Wie sehr dieses seine Berechtigung hat, habe ich vor einiger Zeit zu erfahren Gelegenheit gehabt.

Ein von einer größeren chemischen Fabrik bezogenes, als Zinc. oxydat. pur. via humida parat. bezeichnetes Präparat konnte nach den von der Pharm. Germ. II aufgestellten Prüfungen nicht beanstandet werden. Eine weitere Untersuchung indessen — Lösen des Zinkoxydes in Salzsäure und Versetzen mit  $\rm H_2S$ -Wasser — ergab in ganz unzweifelhafter Weise die Anwesenheit von Arsen. Die quantitative Untersuchung zeigte einen Gehalt von 0,0868 Proz. beziehungsweise 0,0888 Proz. As, als arsensaure Ammon-Magnesia bestimmt.

Zwei weitere Präparate, das eine von einer anderen chemischen Fabrik, das andere von einem hiesigen Kollegen erhalten, zeigten nicht die leiseste Trübung durch  $\rm H_2S$ , geschweige denn einen Niederschlag von Schwefelarsen. Selbst in meinem Zinc. oxydat. venale konnte ich auf diesem Wege kein Arsen nachweisen.

Angenommen, es sei jenes fragliche Präparat wirklich ein auf nassem Wege bereitetes, so hätte doch, wenn vielleicht auf irgend eine Weise Arsen der Einwirkung des Wasserstoffs entgangen und in die Zinksulfatlösung übergegangen wäre — etwa gebildetes arsenigsaures Zinkoxyd ist, namentlich in concentrierter Zinksulfatlösung, etwas löslich — dasselbe bei der nacherigen Behandlung mit kohlensaurem Natron zersetzt werden müssen und konnte somit nicht in dem fertigen Zinkoxyd zugegen sein. Eine absichtlich von mir durch Zusatz von arseniger Säure verunreinigte Zinksulfatlösung lieferte ein völlig arsenfreies kohlensaures Zinkoxyd.

Angesichts dieser Thatsache, daß ein lege artis auf nassem Wege bereitetes Zinkoxyd nicht gut Arsen enthalten kann, und mit Berücksichtigung des Umstandes, daß die Menge des vorhandenen Arsens in dem von mir untersuchten Präparate eine so große ist, muß man unbedingt zu der Annahme kommen, Zdaß jenes Präparat kein auf nassem Wege, sondern ein durch Verbrennen von Zink dargestelltes gewesen ist, vielleicht noch besonders verunreinigt mit den ersten an Arsen reichen Destillaten.

Da nun, wie aus Obigem hervorgeht, der Großbetrieb hicht für alle Fälle die Sicherheit der Reinheit leistet, so dürfte es wohl empfehlenswert sein, dem Vorkommen von Arsen in Zinc. oxydat. pur. bei der nächsten Bearbeitung jenes Artikels der Pharm. Germ. einige Aufmerksamkeit zu schenken und eine Prüfung mittels Schwefelwasserstoffs in salzsaurer Lösung vorzuschreiben.

### B. Monatsbericht.

### Allgemeine Chemie.

Reduktion der Weinsäure. Die Pflanzenchemie, speciell die synthetische, welche sich die Aufgabe gestellt hat, aufserhalb des lebenden Organismus die Produkte desselben künstlich darzustellen, hat in letzterer Zeit nicht geringe Fortschritte gemacht und die künstliche Darstellung der Dextrose, dieses Vorläufers der Stärkebildung, erreicht. Dagegen stehen sich über den Verlauf der Zuckerbildung in der lebenden Pflanze selbst zwei zur allgemeineren Geltung gelangte Ansichten gegenüber. Die eine, die Liebig'sche, behauptet, dass der Zuckerbildung die Entstehung einfacher zusammengesetzter organischer Säuren, der sogenannten Pflanzensäuren, vorangeht.

Die Bayer'sche Richtung dagegen hält die unmittelbare Stärke-

bildung aus Kohlensäure bezw. dem Formaldehyd auf dem Wege der Kondensation für möglich, welche Ansicht durch die bekannten Arbeiten von Loew und Bokorny bedeutende Unterstützung gefunden hat.

Da letztere Ansicht die Rolle des Eisens im Chlorophyll unerklärt lässt, während dieses Element sonst allseitig als unentbehrlich zur Stärkebildung betrachtet wird, studierte M. Ballo die Wirkung dieses Körpers auf Pflanzensäuren.

Ballo fand, dass das Eisen, beim Versuche als Ferrosulfat angewandt, Weinsäure sehr leicht zu Körpern reduziert, welche den Kohlehydraten viel näher stehen, als irgend welche andere Pflanzensäure. Verfasser erhielt eine neue Säure, die Isoarabinsäure der Formel C6H10O5, daneben in geringen Mengen Isoarabinsäurebydrat der empirischen Zusammensetzung C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, also isomer mit der Dextrose.

Die Isoarabinsäure bildet einen dicken, beinahe farblosen Syrup, welcher Fehling'sche Lösung nicht reduziert, in jedem Verhältnisse mit Wasser mischbar ist und beim Verbrennen den Geruch nach ver-

branntem Zucker verbreitet.

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen die Rolle des Eisens im Chlorophyll ahnen, sie bilden daher eine Stütze der Liebig'schen Theorie. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 750.)

Perhydrüre der höheren aromatischen Kohlenwasserstoffe stellten C. Liebermann und L. Spiegel dar durch Erhitzen des Kohlenwasserstoffs mit rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure innerhalb 12 bis 16 Stunden auf 250 bis 260°. Hierbei werden alle doppelten Bindungen des Ausgangskohlenwasserstoffs durch einfache ersetzt und Perhydrüre gebildet.

Phenanthrenperhydrür C14H24 schmilzt bei - 30 und hat bei

20° 0,933 spez. Gewicht.

Picenperhydrür C<sub>22</sub>H<sub>36</sub> bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, weiße Nadeln, die bei 1750 schmelzen und oberhalb 3600 sieden.

Acenaphtenperhydrür  $C_{12}H_{20}$ , farblose, bei 235° siedende Flüssig-

keit von auffallendem, süßlichem Modergeruch.

Fluorenperhydrür C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>, farblose, bei 233° siedende, der vorigen sehr ähnliche Flüssigkeit. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 779.)

Über Thionaphtole berichten F. Krafft und R. Schönherr. α-Thionaphtol C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.SH. 20 Teile α-naphtalinsulfosaures Natrium werden mit 18,5 Teilen Fünffachchlorphosphor zersetzt und das Gesamtprodukt einer Mischung von 40 Teilen Zinkstaub und 240 Teilen verdünnter Schwefelsäure unter mäßiger Kühlung langsam zugesetzt. Dann wird 1 bis 2 Stunden am Rückflußkühler erwärmt, die saure Lösung von dem gebildeten Öl möglichst getrennt, das Thionaphtol in Äther aufgenommen und nach dem Verjagen desselben im luftverdünnten Raume rektifiziert. Das a-Thionaphtol bildet ein farbloses, schweres, stark lichtbrechendes Öl, welches erst bei stärkerer Abkühlung krystallinisch erstarrt.

 $\beta$ -Thionaphtol wurde auf dieselbe Weise aus  $\beta$ -naphtalinsulfo-

saurem Natrium erhalten.

Bei der trockenen Destillation des Bleisalzes der Thionaphtole werden bezw.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylsulfid ( $C_{10}H_{7/2}S$  erhalten.

Das  $\alpha$ -Naphtylsulfid krystallisiert aus Alkohol in ganz feinen, konzentrisch gruppierten Nadeln, die bei  $110^{o}$  schmelzen, während das  $\beta$ -Naphtylsulfid in glasglänzenden, dünnen, bei  $151^{o}$  schmelzenden Blättchen sich ausscheidet. In Schwefelkohlenstoff sind beide Sulfide sehr leicht löslich. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 821.)

Zur Bestimmung der Atomgewichte von Kobalt und Nickel. G. Krüss und F. W. Schmidt waren zu der Überzeugung gelangt, daß im Kobalt und Nickel ein dritter elementarer Körper vorhanden sei. Ihnen zufolge war es nicht möglich, aus neutraler Goldchloridlösung durch Kobalt oder Nickel eine äquivalente Menge reinen Goldes auszufällen. Dasselbe erwies sich stets als kobalt- bezw. nickelhaltig.

Cl. Winkler studierte nun von neuem das Verhalten von Kobalt und Nickel gegen säurefreie Goldchloridlösung. Ihm zufolge lässt das Verhalten des von Krüss und Schmidt benutzten Kobalts und Nickels gegen neutrale Goldchloridlösung kaum einen Zweifel darüber aufkommen, dafs die Metalle einen kleinen Alkaligehalt gehabt haben. Thatsächlich reagieren Kobalt und Nickel stets alkalisch, mögen sie nun durch Reduktion ihrer durch Alkalien gefällten Oxyde oder durch Reduktion der aus saurer Lösung abgeschiedenen Oxalate oder Chloride hergestellt worden sein. Beim Zusammenbringen von derartigem Kobalt und Nickel mit einer säurefreien Goldchloridlösung erweist sich das niedergeschlagene Gold, wie Krüss und Schmidt ganz richtig beobachteten, stets kobaltbezw. nickelhaltig. Wird das ausgefällte kobalt- oder nickelhaltige Gold wieder in Königswasser gelöst, zur Trockne gebracht, aufgenommen und das Gold durch schweflige Säure ausgefällt, so beträgt sein Gewicht etwas weniger als zuvor. Dagegen konnte Winkler nie das Auftreten der von Krüss und Schmidt erwähnten grünlichen Lösungen, überhaupt das Vorhandensein eines dritten Elementes beobachten.

Alkalifreie Metalle von vollkommener Reinheit erhält man durch Sublimation der sorgfältigst dargestellten Chloride im Chlorstrome und Reduktion des Sublimats durch Wasserstoff. Durch derart dargestelltes Kobalt oder Nickel wird aus neutraler Goldchloridlösung kobalt- bezw.

nickelfreies Gold gefällt.

Verfasser erwähnt ferner noch, daß eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin ein höchst zuverlässiges, rasch und sicher wirkendes Reduktionsmittel für Goldlösungen ist. Beim Erhitzen scheidet sie unter Entweichen von Stickoxydulgas in kürzester Frist alles Gold in Gestalt eines glänzend gelben, krystallinischen Pulvers ab, welches sich aufs leichteste auswaschen läßt. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 890.)

Verhalten der Quecksilberoxydulsalze gegen Alkalien. Im Anschluß an seine früheren Mitteilungen berichtet C. Barfoed nunmehr über das Verhalten der Quecksilberoxydulsalze gegen Ammoniak. Aus seinen Untersuchungen über die schwarzgrauen bis schwarzen Nieder-

schläge, welche durch Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf Quecksilberoxydulsalze entstehen, ergeben sich folgende Hauptresultate:

- Die Ammoniakniederschläge der Quecksilberoxydulverbindungen geben bei Luftzutritt und unter Umständen, wo keine chemische Zersetzung derselben anzunehmen ist, gegen die Hälfte des enthaltenen Quecksilbers in freiem und gasförmigem Zustande ab, wobei sie ihre dunkle Farbe verlieren.
- 2. Sie enthalten ursprünglich gleichviel freies und gebundenes Quecksilber; beim Liegen geht aber ein Teil des ersteren in die gebundene Form über.
- Die weißen oder hellen Verbindungen, die, nachdem das freie Quecksilber verdunstet ist, zurückbleiben, stimmen mit den Ammoniakniederschlägen der Quecksilberoxydverbindungen überein.
- 4. Die dunklen Niederschläge sind also nicht, wie bisher allgemein angenommen wurde, Mercuroammoniumverbindungen und enthalten auch nicht solche, sondern sie sind Gemische von Quecksilber und Mercuriammoniumverbindungen. Die Zusammensetzung der einzelnen Niederschläge wird durch folgende Formeln ausgedrückt:

Niederschlag des Nitrates:  $3 \text{ Hg} + 2 (\text{HgH}_2\text{N} \cdot \text{NO}_3) \cdot \text{HgO}$ ; "Sulfates:  $4 \text{ Hg} + (\text{HgH}_2\text{N})_2 \text{ SO}_4 \cdot 2 \text{ HgO}$ ; "Chlorürs:  $\text{Hg} + \text{HgH}_2\text{NCl}$ ;

", Oxalates:  $4 \text{ Hg} + (\text{HgH}_2\text{N})_2 \text{ C}_2\text{O} \cdot 2 \text{ HgO}$ .

 Das sogenannte Quecksilberchlorür - Ammoniak von Rose, welches aus den wasserfreien Substanzen erhalten wird, stimmt mit dem Niederschlage des Chlorürs überein, enthält jedoch nebenbei Chlorammonium. (Journ. prakt. Chemie 1889, p. 201.)

Über das Morphin berichten Zd. H. Skraup und D. Wiegmann. Die entsprechenden Untersuchungen von Gerichten, Schrötter und O. Fischer haben festgestellt, daß das Morphin  $C_{17}H_{19}NO_3$  ein Derivat des Phenanthrens  $C_{14}H_{10}$  ist, über die außerhalb des Phenanthrenringes anzunehmenden 3 Kohlenstoffatome und über die Bindung des Morphinstickstoffs gehen die Ansichten noch sehr auseinander.

Die Verfasser erhielten durch die Einwirkung von Alkalien auf Morphin Äthylmethylamin  $C_2H_5$ .  $CII_3$ . HN, welches als solches sicher festgestellt werden konnte. Daraus ergibt sich, daß das Morphin nebst einer Methylnoch eineÄthylgruppe, und beide sehr wahrscheinlich an Stickstoff gebunden, enthält. Sie beobachteten ferner, daß nur etwa die Hälfte des Morphins gespalten wurde, während die andere Hälfte im wesentlichen nur oxydiert wurde. Die Arbeit wird fortgesetzt und hoffen die Verfasser, demnächst weiter berichten zu können. (Monatsh. f. Chemie 1889, p. 101.)

Oxydation des  $\beta$ -Naphtols. Wie E. Ehrlich schon früher mitteilte, gelingt es unter bestimmten Verhältnissen, das  $\beta$ -Naphtol in stark alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat in der Weise zu oxydieren, daß eine Säure mit dem gleichen Kohlenstoffgehalte, welche als o-Zimtcarbonsäure erkannt wurde, erhalten wird. Weitere Untersuchungen haben dem Verfasser nunmehr ergeben, daß gleichzeitig eine Säure der Formel  $C_{20}H_{12}O_4$  in geringeren Mengen gebildet wird. Dieselbe bildet harte, farblose Täfelchen, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol, Eisessig und Äther schwer, und sehr wenig löslich in Benzol, Chloroform und Petroleumäther sind. Die Säure schmilzt bei 281° und ist zweibasisch, jedoch bilden sich mit Leichtigkeit nur Salze mit einem Atom Metall.

Das Baryumsalz  $(C_{20}H_{11}O_4)_2Ba+7H_2O$  krystallisiert in schönen farblosen Blättchen, welche in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem ziemlich leicht löslich sind.

Der Monoäthyläther  $C_{20}H_{11}O_4$ .  $C_2H_5$  bildet harte, farblose Krystalle, welche in Chloroform sehr leicht, weniger leicht in Alkohol löslich sind. Sie schmelzen bei 123 bis 124°.

Unter der Einwirkung nascierender Wassserstoffe, bei der Behandlung mit Natriumamalgam, nimmt die Säure leicht zwei Atome Wasserstoff auf und geht in die Hydrosäure C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> über, welche in Chloroform reichlich, etwas weniger in Alkohol löslich ist und farblose Krystalle oder weiße Krusten vom Schmelzpunkte 223 bis 224° bildet. (Monatsh. f. Chemie 1889, p. 115.)

Grünes Ultramarin. Durch die einschlägigen Arbeiten von R. Hoffmann, K. Heumann und anderen darf es als festgestellt betrachtet werden, daß das blaue Ultramarin ein selbständiges, chemisches Individuum bildet. Dagegen ist die Frage noch unentschieden, ob das grüne Ultramarin auch als chemische Verbindung oder nur als Mischung verschiedener Ultramarinsorten aufzufassen ist.

J. Szilasi studierte diese Frage näher. Schon die auffallende Übereinstimmung der Resultate der Analyse mehrerer verschiedener grüner Ultramarine machte es sehr wahrscheinlich, daß das grüne Ultramarin eine chemische Verbindung ist. Zur Bestätigung dieser Ansicht stellte Verfasser die Silber-, Blei- und Zinksalze des grünen Ultramarins dar, indem er letzteres mit Lösungen von AgNO<sub>3</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und ZnSO<sub>4</sub> im geschlossenen Rohre tagelang auf 120 bis 145° erhitzte. Wie die Analyse dieser neuen Ultramarinverbindungen zeigte, geht die Substitution des Natriums durch die anderen Metalle nach äquivalenten Mengen vor sich und das Atomverhältnis bleibt immer dasselbe. Daß diesen Metallverbindungen des grünen Ultramarins dieselbe Konstitution zukommt wie dem Natriumultramarin, wird dadurch außer Zweifel gestellt, daß es gelingt, dieselben wieder in das ursprüngliche grüne Natriumultramarin zurückzuverwandeln; so führte Verfasser das Silberultramarin durch Erhitzen mit Jodnatrium in grünes Natriumultramarin über.

Diese Resultate sprechen sehr für die Annahme, daß das grüne Ultramarin eine chemische Verbindung ist. (Liebig's Annalen d. Chemie 1889, Bd. 251, p. 97.)

Zur Kenntnis der vanadinsauren Salze. Über die Vanadate der Schwermetalle ist bis jetzt nur wenig bekannt. G. Radan studierte die Darstellung der normalen und sauren Vanadate von Mangan, Nickel, Kobalt, Zink, Cadmium und Kupfer durch Umsetzung der verschiedenen Kaliumvanadate mit den betreffenden Metallsalzen.

Normales Kaliumvanadat stellte sich derselbe zunächst dar durch Schmelzen von reiner Vanadinsäure mit der äquivalenten Menge Kaliumcarbonat; dasselbe entspricht der Formel KVO $_3+H_2O$ . Versetzt man eine Lösung dieses Salzes unter Umrühren so lange mit Essigsäure, bis die Lösung bleibend rot wird, so erhält man glänzend-rote Krystalle eines fünfdrittelfach vanadinsauren Kaliums der Formel  $3K_2O$ .  $5V_2O_5$ . Dasselbe krystallisiert dimorph mit 5 und  $4V_2$  Mol.  $H_2O$ . Bei Zusatz eines weitaus größeren Quantums Essigsäure erhielt der Verfasser das zweifach saure Kaliumvanadat  $K_2O$ .  $2V_2O_5+4H_2O$  in kleinen, roten, goldglänzenden Blättehen und Schuppen.

Ersteres entspricht der Zusammensetzung K<sub>3</sub>V<sub>5</sub>O<sub>14</sub>, letzteres K<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>11</sub>. — Die Untersuchung Radan's über die Vanadate der Schwermetalle lieferte folgende Ergebnisse: Von normalen Vanadaten wurde nur das Mangan-

salz MnV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + 4H<sub>2</sub>O rein erhalten. Bei den anderen Metallen entstanden entweder kaliumhaltige Produkte oder Gemenge von basischen Vanadaten.

Dagegen wurden saure Vanadate dieser Metalle in gut charakteri-sierten Krystallen erhalten. Dieselben waren ausnahmslos Doppelsalze mit Kaliumsalz. Vorherrschend erwies sich dabei die Sättigungsstufe von Vanadinsäure zur Base = 5:3, also fünfdrittelfach Vanadat, analog dem obigen Kaliumsalz. Ihrer Konstitution nach lassen sich alle diese Verbindungen als Doppelsalze von normalen und zweifachen Vanadaten auffassen. So zum Beispiel die Salze von:

Zweifach vanadinsaure Salze oder noch säurereichere konnten nicht erhalten werden, mit einziger Ausnahme des dreifach vanadinsauren Kupferkaliums KCuV<sub>0</sub>O<sub>24</sub> + 17H<sub>2</sub>O, welches in glänzend-braunen Krystallen gewonnen wurde. (Liebig's Annalen d. Chemic, 1889, Bd. 251, p. 114.)

Dimolekulares Cyanmethyl erhielt R. Holtzwart durch Einwirkung von Cyanmethyl auf Natrium in absolutem Äther und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser. Durch die Einwirkung von Natrium auf Cyanmethyl bildet sich Cyannatrium, während gleichzeitig ein Atom Natrium in einem anderen Molekül Cyanmethyl Wasserstoff ersetzt unter Bildung von Natriumcyanmethyl und Freiwerden des Wasserstoffatomes, welches sich mit der Methylgruppe zu Methan vereinigt. Das Natriumcyanmethyl verbindet sich sofort mit einem dritten Molekül Cyanmethyl zu dem Natriumderivat der dimolekularen Verbindung, welche dann durch Wasser in Natriumhydroxyd und dimolekulares Cyanmethyl zerlegt wird. Der Prozess verläuft im Sinne folgender Gleichungen:

 $2 \text{ Na} + 2 \text{ CH}_3 \text{CN} = \text{NaCN} + \text{CH}_2 \text{NaCN} + \text{CH}^2$  $CH_2NaCN + CH_3CN = C_4H_5NaN_2;$  $C_4H_5NaN_2 + H_2O = NaOH + C_4H_6N_2$ 

Durch Umkrystallisieren aus Petroläther wird das dimolekulare Cyanmethyl C4H6N2 oder (CH3. CN)2 in schneeweißen langen Nadeln erhalten, welche in Äther, Benzol, Alkohol sehr leicht löslich sind, weniger in Wasser, (Journ. prakt. Chemie 1889, p. 230.)

Polymerisierte Nitrile. R. Wache studierte die polymerisierende Wirkung des Natriums auf kohlenstoffreiche Nitrile und gelangte auf diese Weise zu einer ganzen Anzahl neuer dimolekularer Nitrile, die im einzelnen hier nicht näher besprochen werden können. (Journ. prakt. Chemie 1889, p. 245.)

Jodierung phenolartiger Körper in ammoniakalischer Lösung führten C. Willgerodt u. A. Kornblum aus. Monojodthymol  $C_{10}H_{18}OJ$  wurde erhalten durch Lösen von 5 g Thymol in 6 ccm Ammoniak und 2 ccm Alkohol und allmähliches Versetzen der Lösung mit 8,5 g Jodpulver. Das Monojodthymol krystallisiert in Nadeln vom Schmelzpunkt 69 °.

Die Jodierung des o-Cresols unter denselben Bedingungen mit der für die Monojodverbindung berechneten Jodmenge ergab Dijod-o-Cresol, während bei der Jodierung von m-Cresol und p-Cresol die Monojod-

verbindungen erhalten wurden.

Die Methode erwies sich für einatomige Phenole sehr vorteilhaft, dagegen schlugen die Versuche, auch mehratomige Phenole auf diese Weise zu jodieren, fehl. (Journ. prakt. Chemie 1889, p. 289.) C. J.

### Physiologische Chemie.

Über den Lecithingehalt der Pflanzensamen. Von E. Schulze und E. Steiger. Das Lecithin ist eine Substanz, welcher man eine große Verbreitung sowohl im pflanzlichen wie im tierischen Organismus zuschreibt. Aus den Pflanzen soll es bisher noch nicht rein dargestellt worden sein, doch spricht für sein Vorhandensein sowohl die Thatsache, daß die ätherischen Extrakte von Pflanzensamen, Knospen etc. in der Regel Phosphor enthalten, als auch der von Jacobson erbrachte Nachweis, daß sich unter den beim Verseifen von Pflanzenfetten entstehenden Produkten auch Cholin, das bekannte Zersetzungsprodukt des Lecithins, vorfindet. Die Verfasser veröffentlichen die Ergebnisse ihrer Versuche. welche sich auf den Nachweis des Lecithins in Lupinensamen erstreckten und aus welchen hervorgeht, dass der in Äther lösliche Teil des Alkoholextraktes aus entfetteten Lupinensamen Lecithin enthält. (Zeitschr. f. physiol. Chemie XIII, 4.)

Beitrag zur Kenntnis des Verhaltens des Harnes bei der Melanurie. Von Prof. Dr. R. v. Jaksch. Verfasser veröffentlicht eine Reihe von Beobachtungen, welche unsere Kenntnisse über die Eigenschaften des Harnes bei Anwesenheit von Melanogen und Melanin, die noch immer recht dürftig sind, in etwas erweitern, und fasst die bei seinen Beobachtungen festgestellten Thatsachen in folgendem zusammen:

- 1. Das empfindlichste Reagens zum Nachweise einer bestehenden Melanurie besitzen wir in einer Eisenchloridlösung, welche auch in großer Verdünnung melanogen- oder melaninhaltige Harne schwarz färbt.
- 2. Der in solchen und ähnlichen Harnen mit Nitroprussidsalzen, Laugen und Säuren entstehende Farbstoff ist Berlinerblau.
- 3. Diese Berlinerblaureaktion hängt jedoch mit der Ausscheidung von Melanogen- und Melanin nicht zusammen. Sie findet sich auch in anderen, wie es scheint vor allem an indigoliefernder Substanz reichen Harnen. (Zeitschr. f. physiol. Chemie XIII. 4.)

Ein Beitrag zur Kenntnis des Adenins. Von G. Thoiss. Das Adenin setzt der Einwirkung spaltender und oxydierender Mittel einen großen Widerstand entgegen; es bleibt bei geringer Einwirkung derselben unzersetzt, während es bei starker Einwirkung völlig zerspalten wird, ohne daß sich aus den Bruchstücken ein Schluß auf die Konstitution ziehen ließe. Daher haben wir noch keine Kenntnis von der Konstitution des Adenins, dieses für die fundamentalen Lebenserscheinungen so wichtigen Polymeren der Blausäure. Kossel, welcher den Versuch gemacht hat, durch synthetische Versuche Aufschlufs über diese Base zu erhalten, hat in einer früheren Mitteilung erwiesen, dass das Adenin ein Wasserstoffatom enthält, welches durch Säureradikale, durch die Acetyl- und Benzoylgruppe substituiert werden kann. Auf seine Veranlassung hat nun G. Thoiss eine Untersuchung der Produkte unternommen, welche durch die Einführung von Alkoholradikalen in das Adenin entstehen. Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass die Methyl- und Benzylgruppe in das Adenin eingeführt werden kann, doch gelang es nur, das Benzylsubstitutionsprodukt in reinem Zustande herzustellen.

Aus diesen Untersuchungen hat sich ergeben, daß die im Adenin und Hypoxanthin enthaltene Gruppe CaH4N4, das Adenyl, ein Wasserstoffatom enthält, welches durch Alkoholradikale ersetzt werden kann. (Zeitschr. f. physiol. Chemie XIII, 5.)

Über die Aufnahme des Eisens in den Organismus des Säuglings. Von G. Bunge. Verfasser ist es bei seinen vergleichenden Analysen der Milchasche und der Gesamtasche des Säuglings aufgefallen, daß die Menge des Eisens in der Milchasche weit geringer war, während alle anderen Bestandteile in der Milchasche fast genau in demselben Gewichtsverhältnis enthalten waren, wie in der Gesamtasche des Säuglings. Sie betrug z. B. in der Asche der Hundemilch nur ein Drittel von der Eisenmenge in der Asche eines 5 Tage alten Hundes. Abgesehen von dem Eisengehalte, erhält der Säugling alle Aschenbestandteile in dem Verhältnisse, in welchem er ihrer zu seinem Wachstum bedarf. Die Zweckmäßigkeit der Übereinstimmung in der quantitativen Zusammensetzung der Asche des Säuglings und der Milch besteht hauptsächlich darin, daß dadurch die größte Sparsamkeit erzielt wird. Der mütterliche Organismus gibt nichts ab, was von dem Säuglinge nicht verwertet Jeder Überschuss an einem Aschenbestandteile in der Milch könnte beim Aufbau der Gewebe des Säuglings keine Anwendung finden, er wäre überflüssig. Diese ganz sonderbare Zweckmäßigkeit scheint aber durch den geringeren Eisengehalt der Milch vereitelt zu sein. Der Eisengehalt der Milchasche ist sechsmal geringer als der der Asche des Säuglings. Es scheint demnach, als ob der mütterliche Organismus von den anderen anorganischen Stoffen dem Säuglinge sechsmal soviel zuführte, als er braucht. Die Lösung dieses scheinbaren Widerspruches ist nach des Verfassers Ansicht die, dass der Säugling einen Eisenvorrat für das Wachstum der Organe schon bei seiner Geburt auf seinen Lebensweg mitbekommt, und hat Verfasser dies thatsächlich in einer Reihe von Analysen nachgewiesen. Es ergibt sich daraus, dass der Eisengehalt der Leber beim neugeborenen Tiere vier- bis neunmal so groß als beim ausgewachsenen ist. Die Zweckmäßigkeit dieser Einrichtung dürfte darin zu suchen sein, dass die Assimilation der organischen Eisenverbindungen eine offenbar sehr schwierige ist, weshalb der mütterliche Organismus mit dem erworbenen Vorrat äußerst sparsam umgeht. Das Quantum, welches an den Organismus des Kindes abgegeben werden muß, kann auf zweifachem Wege, durch die Placenta und durch die Milchdrüse, dorthin gelangen. Der erstere Weg ist offenbar der sicherere, denn wenn die Hauptmenge der organischen Eisenverbindungen durch die Milchdrüse abgegeben werden würde, so könnte sie im Verdauungskanal des Säuglings noch vor der Resorption ein Raub der Bakterien werden, gelangt sie dagegen durch die Placenta in den Organismus des Kindes, so ist sie demselben definitiv gesichert. Es scheint dem Verfasser nicht wahrscheinlich, dass diese große Eisenmenge, welche der mütterliche Organismus an den kindlichen abgibt, während der relativ kurzen Zeit der Schwangerschaft aus der Nahrung der Mutter assimiliert werde, er ist vielmehr geneigt anzunehmen, daß die allmähliche Aufspeicherung eines Eisenvorrates in irgend welchen Organen der Mutter für die spätere Frucht schon längere Zeit vor der ersten Konzeption beginnt. Aus dieser Annahme würde es sich auch erklären, warum die Chlorose vorzugsweise beim weiblichen Geschlechte auftritt, und warum gerade zur Zeit der Pubertätsentwickelung. (Zeitschr. f. physiol. Chemie XIII. 5.)

Beiträge zur Kenntnis des Adenins, Guanins und ihrer Derivate. Von S. Schindler. Verfasser hat auf Veranlassung von Prof. Kossel eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Adenins, Guanins, Hypoxanthins und Xanthins in den tierischen Geweben ausgearbeitet, die

er in dieser Abhandlung beschreibt. Er verbreitet sich zunächst über die quantitative Trennung dieser Körper und geht dann zur quantitativen Bestimmung der Basen in tierischen Organen über. Im Anschluße hieran gibt er Auskunft über Experimente, welche er angestellt hat, um über die Zersetzung des Adenins und Guanins unter der Einwirkung der Fäulnis und durch physiologische Prozesse Aufschluß zu gewinnen. (Zeitschr. f. physiol. Chemie XIII, 5.)

Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Nikotins. Von Maximilian Popovici. Verfasser, der im Auftrage der rumänischen Tabakregie mit der Untersuchung rumänischer Tabake beschäftigt ist, hat auf Vorschlag von Prof. A. Kossel Versuche gemacht, ob sich das Verhalten des Nikotins zum polarisierten Lichte nicht zur quantitativen Bestimmung desselben verwerten lasse. Das spezifische Drehungsvermögen des Nikotins ist (a)D = 161,55; dasselbe ist für sich und in alkoholischer Lösung links-, in saurer Lösung aber rechtsdrehend.

Es gelang dem Verfasser in der That, auf diesem Wege eine Methode zu finden, welche an Einfachheit und Zuverlässigkeit alle bis jetzt bekannten Methoden der Nikotinbestimmung an Wert bedeutend übertrifft.

Das Nikotin wurde nach dem von Kifsling angegebenen Verfahren aus dem Tabak extrahiert, indem 20 g (von nikotinarmen Tabaken 30 bis 40 g) eines möglichst gleichartigen Tabakpulvers mit 10 ccm einer verdünnten alkoholischen Natronlösung, welche aus 6 g Natrium-hydroxyd, 40 ccm Wasser und 60 ccm ca. 95 proz. Alkohol bestand, angerührt und dann im Soxhlet'schen Extraktionsapparat mit Äther 3 bis 4 Stunden lang ausgezogen wurden. Der ätherische Auszug wurde hierauf mit 10 ccm einer ziemlich konzentrierten Phosphormolybdänsäurelösung geschüttelt, wodurch das Nikotin, Ammoniak etc. als ein sich leicht absetzender Niederschlag ausgefällt wurden. Der Niederschlag wurde, nachdem die überstehende Atherschicht sorgfältig abgegossen war, durch Zusatz von destilliertem Wasser auf das Volumen von 50 ccm gebracht und nun das Nikotin durch Zusatz von 8 g feingepulvertem Baryumhydroxyd in Freiheit gesetzt, wobei der betr. Kolben mit seinem Inhalt mehrere Stunden unter öfterem Umschütteln beiseite gesetzt wurde. Der anfänglich blaue Niederschlag änderte seine Farbe bald in blaugrün und schliefslich gelb.

Schliefslich wird das erhaltene alkalische Zersetzungsprodukt, welches das freie Nikotin enthält, filtriert, mit dem immer etwas gelb gefärbten klaren Filtrate ein Polarisationsrohr gefüllt und im Polarisationsapparate

der Drehungswinkel in Minuten abgelesen.

Verfasser hatte sich, um aus dem Drehungswinkel einen Schluss auf die Menge des vorhandenen Nikotins ziehen zu können, nach genauen Versuchen mit ätherischen Lösungen von bekanntem Nikotingehalt eine Tabelle zusammengestellt, indem er die Ablenkung der Polarisationsebene durch eine 2 dm lange Schicht der Lösung bestimmte. Für die Aufstellung einer solchen Tabelle, sowie für die praktische Ausführung der Versuche ist zu beachten, dass die Menge des Fällungsmittels, des hinzuzufügenden Wassers, des zur Zersetzung des Niederschlages angewandten Alkalis und schliefslich die Länge der zur Polarisation dienenden Röhre bei allen Versuchen genau dieselbe sein muß.

Zur Prüfung der Genauigkeit der Polarisationsmethode bestimmte Verfasser den Nikotingehalt einer Reihe von Tabaksorten zugleich nach der Kifsling'schen Methode, welche bisher als die brauchbarste galt. Das von Kifsling angegebene Verfahren besteht darin, daß man den Tabak mit Äther extrahiert, dann das Ätherextrakt vom Äther befreit, den Rückstand mit Wasser aufnimmt und das Nikotin, nach Zusatz der nötigen Menge Natronhydrat, mit Wasserdämpfen überdestilliert. Die Resultate der vergleichenden Untersuchungen waren ziemlich genau übereinstimmende, das geringe Plus, welches bei der Polarisationsmethode erhalten wird, erklärt sich wohl dadurch, dass bei Anwendung der Kifsling'schen Methode sich stets ein wenig Nikotin beim Abdestillieren des Äthers verflüchtigt. (Zeitschr. f. physiol. Chemie XIII, 5.)

Beiträge zur Kenntnis der Eigenschaften der Blutfarbstoffe. Von F. Hoppe-Seyler. Es ist bekannt, dass sich die roten Blutkörperchen der Säugetiere von anderen Zellen durch einen auffallend hohen Gehalt an festen Stoffen unterscheiden, daß die feste organische Substanz derselben, abweichend von allen übrigen Zellen, wenn nicht ganz allein, so doch zum bei weitem größten Teile aus Blutfarbstoff gebildet wird. Dieser Farbstoff ist wahrscheinlich nicht, wie angenommen wird, dem Protoplasma beigemengt, sondern stellt es selbst dar. Werden andere Zellen zerlegt, so erhält man, außer Cholesterin, Lecithin und Kaliumphosphat, Eiweißkörper, aus den roten Blutkörperchen aber Oxyhämoglobin (resp. Hämoglobin), Cholesterin, Lecithin und Kaliumphosphat, neben verschwindend kleinen Quantitäten von Albuminstoffen. An den bewegungsfähigen Plasmen lassen sich sowohl chemische wie physikalische Änderungen insofern nachweisen, als Änderungen der Formen, des Wassergehaltes und der Konsistenz beobachtet worden sind, die unter Abscheidung von Kohlensäure und Aufnahme von Sauerstoff erfolgen; an den roten Blutkörperchen lassen sich keine amöboide Änderungen der Formen erkennen, auch über Änderungen der Konsistenz und des Wassergehaltes ist nichts bekannt, man kennt nur die Änderungen des Sauerstoffgehaltes durch Aufnahme und Abgabe von indifferentem Sauerstoff und die sehr charakteristische, davon abhängige Anderung der

Lichtabsorption.

Die Wasserattraktion der venösen Blutkörperchen ist offenbar verschieden von derjenigen der arteriellen und wird daher beim Übergange des venösen in das arterielle Blut in den Lungenkapillaren entweder Wasser aus den Blutkörperchen in das Plasma übertreten und beim Übergange des arteriellen Blutes in das venöse in den übrigen Kapillaren des Organismus der umgekehrte Prozess stattfinden; — oder aber könnte es sich auch umgekehrt verhalten, wenn nicht etwa der in der Lunge gleichfalls stattfindende Prozess der Abscheidung von Kohlensäure in die Lungenluft eine Änderung dieser Prozesse herbeiführt, die vielleicht kompensierend eintritt. Verfasser hat schon früher darauf aufmerksam gemacht, daß es notwendig sei, die arteriellen Blutfarbstoffe von ihren Spaltungsprodukten, den Oxyhämoglobinen, und die venösen Blutfarbstoffe von den Hämoglobinen zu unterscheiden. Die Farbstoffe in den roten Blutkörperchen sind ebenso wie die Protoplasmen unlöslich in Blutplasma oder Serum oder nicht allzu verdünnten neutralen Salzlösungen, auch krystallisieren sie nicht und geben den locker gebundenen Sauerstoff an das Vakuum der Quecksilberluftpumpe leicht ab, zerlegen Wasserstoffhyperoxyd unter Entwickelung von indifferentem Sauerstoff schnell, ohne selbst dabei verändert zu werden. Eine verdünnte wässerige Lösung von Ferricyankalium lässt die Blutkörperchen längere Zeit un-Dagegen sind die Oxyhämoglobine löslich in Plasma und neutralen Salzlösungen, krystallisieren je nach der das Blut liefernden Tierspecies mehr oder weniger leicht; wenn gut gereinigt, zerlegen sie das Wasserstoffhyperoxyd kaum unter O<sub>2</sub>-Entwickelung und werden dabei selbst unter Oxydation zersetzt, auch geben sie an das Vakuum der Quecksilberluftpumpe den locker gebundenen Sauerstoff schwierig und unvollständig ab. Ferner werden die Farbstoffe der roten Blutkörperchen durch Äther, Chloroform, die wässerige Lösung von gallensauren Salzen - weniger vollkommen durch Wasser - unter Bildung

von Oxyhämoglobin, neben Cholesterin und Lecithin, zerlegt. Verfasser erklärt das geschilderte Verhalten der roten Blutkörperchen, indem er annimmt, dass im Protoplasma derselben eine Verbindung von Oxyhämoglobin mit Lecithin vorhanden sei, die ebenso wie die Lecithinverbindungen mit Vitellin im Eidotter, mit anderen Stoffen im Protagon des Nervenmarkes und in zahlreichen Pflanzensamen durch Äther nur teilweise, durch heißen Alkohol vollständig zerlegt werden. Die Atomgruppe, welche im Oxyhämoglobin die Funktion der lockeren Bindung des Sauerstoffmoleküls besitzt, wird bei der Zersetzung der Blut-körperchen nicht verändert. Wir müssen es uns, wegen Raummangels, versagen, auf den weiteren Inhalt der hochinteressanten Arbeit, insoweit sie die ausführlichen Versuche dieses zielbewußt vordringenden Forschers betrifft, weiter einzugehen und referieren nur noch, wie es im Laufe derselben sich sehr bestimmt herausgestellt hat, dass das Hämatin in alkalisch-wässeriger Lösung und den sonstigen angegebenen Verhältnissen sich mit Kohlenoxyd nicht verbindet; ferner daß im krystallisierten Kohlenoxydhämoglobin und in dem Farbstoff der Blutkörperchen eine bestimmte Atomgruppe enthalten ist, welche das Kohlenoxyd gebunden enthält, welche sich durch die bestimmten Lichtabsorptionen auszeichnet, die auch nach Abspaltung des Albuminats im Kohlenoxydhämochromogen unverändert fortbesteht. Verfasser hält es für unzweifelhaft, daß diese Atomgruppe identisch ist mit derjenigen, welche im arteriellen Blutfarbstoff und im krystallisierten Oxyhämoglobin 2 Atome Sauerstoff an der Stelle des Moleküls CO gebunden enthält. Die Oxyhämoglobine, die Hämoglobine und Kohlenoxydhämoglobine, ebenso wie die Farbstoffe in den roten Blutkörperchen, enthalten alle Hämochromogen, und dasselbe kann durch einfache Abspaltung aus ihnen, selbst krystallinisch und nahezu quantitativ, erhalten werden. (Zeitschr. f. physiol. Chemie XIII, 5.)

Beitrag zur Lehre von der Wirkung der chlorsauren Salze auf den tierischen Organismus. Von L. Riess. Verfasser benutzte als Versuchstiere Kaninchen, weil diese gegen chlorsaure Salze sich sehr resistent verhalten, und spritzte denselben das Kaliumchlorat in 5 prozentiger Lösung in den Magen ein. Die Tiere starben in dem Zeitraum von einer halben und 34 Stunden, nachdem ihnen per Kilo ihres Körpergewichts 1,2 bis 5,1 g chlorsaures Kalium beigebracht worden war. Bei der Untersuchung während des Lebens zeigte der Blutfarbstoff keine Veränderung noch Abnahme, wohl aber bildete sich im Blute der Leichen nach 15 bis 44 Stunden Methämoglobin, welches jedoch unter dem reduzierenden Einfluss der Fäulnis nach 7 bis 13 Tagen wieder verschwand. Die giftige Wirkung des chlorsauren Kaliums beruht bei den Kaninchen daher nicht auf einer Zersetzung des Blutfarbstoffs, auch ist sie, nach den vergleichenden Versuchen des Verfassers, nicht als Kaliumwirkung aufzufassen. Verfasser nimmt eine spezifische Wirkung der Chlorate auf die Centralorgane, einschließlich des Atemcentrums, an. Die Beigabe von Säuren soll den Eintritt der Vergiftung nicht befördern, dagegen aber hat Verfasser, im Gegensatze zu von Mering, beobachtet, dass die Beigabe von Natriumbicarbonat, durch eine Reizung der Magenschleimhaut, derselben förderlich ist. (Centralbl. f. Physiol. 1, p. 213.)

Ammoniakbestimmungen im Harn. Von Casimir Wurster. Verfasser empfiehlt die nachstehende Methode, welche durch die Schnelligkeit der Ausführung die Schlösing'sche offenbar übertrifft. 10 bis 20 ccm Harn werden mit halb so viel Baryt- oder Kalkwasser in einen Kolben gebracht, dessen Boden von dem 50°C. warmen Wasser eines Wasserbades bespült wird und welcher mit einem zweiten, in das warme Wasser voll-

ständig eintauchenden Kolben verbunden ist. Dieser letztere, zur Aufnahme des Schaumes dienend, ist wiederum mit einem in kaltes Wasser gesetzten starkwandigen Kugelabsorptionsapparat, welcher mit einem ca. 50 ccm langen Schenkel versehen ist, in Verbindung gebracht. Der Kugelapparat, in welchem titrierte Schwefelsäure vorgeschlagen wird, wird mit einer Wasserstrahlluftpumpe vereinigt. Wenn bei der Destillation zwei Dritteile des Harnes übergegangen sind, kann man mit Sicherheit annehmen, dass alles Ammoniak ausgetrieben und von der vorgeschlagenen titrierten Schwefelsäure aufgenommen ist; es wird schliefslich durch Titration, am besten mittels Lackmus, bestimmt. Verfasser fand in normalem Harn vom spez. Gewicht 1,003 bis 1,027 = 0,170 bis 1,100 g Ammoniak. Neutrale und saure Harne enthielten 0,500 bis 0,800 g, alkalische dagegen nur 0,300 bis 0,400 g. Es wird, nach Ansicht des Verfassers, die Alkalinität des normalen Harns nicht durch Harnstoffzersetzung in der Blase verursacht, sondern beruht auf dem Vorhandensein von Carbonaten der freien Alkalien. (Centralbl. f. Physiol., 1, p. 485.)

Über die Säuren des gesunden und kranken Magens bei Einführung von Kohlehydraten. Von Th. Rosenheim. Der Magen nüchterner Personen wurde ausgespült und darauf je 50 g Weißbrot und 150 g lauwarmes Wasser eingeführt. Nach Verlauf einer gewissen Zeit, die bei den verschiedenen Versuchen eine verschieden lange war, wurde der Mageninhalt ausgepumpt und die Säuren desselben bestimmt. (Verfasser bestimmte die Milchsäure durch Titration der Ätherextrakte, die Salzsäure mittels der Cinchoninmethode [vergl. D. Arch. f. klin. Med. 39, Cahn und von Mering].) Bei Gesunden fanden sich flüchtige Säuren nur in Spuren, freie Salzsäure erschien schon früh, nach 15 Minuten 0,3 pro Mille, stieg nach 30 Minuten auf 1,0 pro Mille und darüber und hielt sich auf dieser Höhe bis zur völligen Entleerung des Speisebreies. In einzelnen Fällen pathologischer Hyperacidität überstieg die Salzsäure 1 pro Mille schon nach einer Viertelstunde; bei Carcinom stieg dieselbe wenig über 0,1 pro Mille. — Milchsäure war stets von Anfang bis zum Schluss der Magenverdauung in bestimmbarer Menge (im Mittel 0,3 pro Mille) vorhanden. (Arch. f. pathol. Anat. 111, p. 414.)

Zur Kenntnis der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Kohlehydrate und organische Säuren. Von C. Wurster. Der Verfasser hat beobachtet, daß die Oxalsäure bei Zimmertemperatur durch Wasserstoffhyperoxyd unter Entwickelung von Kohlensäure, wenn auch langsam, oxydiert wird, schnell vollzieht sich der Zerfall bei 37°; ebenso rasch zersetzen sich Ameisensäure, Citronensäure, Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure und andere. Der Rohrzucker wird zunächst invertiert, dann aber wie Traubenzucker unter Kohlensäure-Entwickelung oxydiert; es geschieht dies jedoch weniger schnell wie bei den Säuren. Stärke und Cellulose werden bei niedriger Temperatur durch Wasserstoffhyperoxyd kaum, dagegen bei Siedehitze in alkalischer oder saurer Lösung, unter Bildung von Dextrin und Traubenzucker, schnell verändert. Die geschilderten Wirkungen sollen, nach dem Verfasser, auch in der lebenden Pflanze hervorgebracht werden können. Derselbe erklärt die Bildung von Kohlensäure in der Pflanze durch Oxydationswirkungen des  $\rm H_2O_2$ und ist er der Ansicht, dass auch die Ausscheidung von Sauerstoff zum Teil davon herrühre. (Centralbl. f. Physiol. 1, p. 33.)

Uber den Einflus des Saccharins auf die Verdauung. Von Prof. Verfasser hat durch seine Versuche die Beantwortung der Fragen versucht: Hat das Saccharin Einfluss auf die Digestion im Munde, beeinträchtigt es die Wirkung des Ptyalin, des Pepsin, des Trypsin oder

die saccharifizierende Wirkung des Pankreassaftes? — Das Saccharin steht bekanntlich der Salicylsäure sehr nahe, es ist kein Nahrungsmittel und wird fast unverändert mit dem Harn entfernt. Die Digestionsversuche wurden sämtlich bei Körpertemperatur vorgenommen. Dabei ergab sich, daß eine 0,03 proz. Lösung die Wirkung des Ptyalins gänzlich aufhob und nach Zusatz einer 0,02 proz. Lösung erst nach 96 Stunden Zucker nachweisbar war.

Um den Einflus des Saccharins auf die Magenverdauung zu studieren, benutzte Versasser künstlichen Magensaft. Eine 0,33 proz. Lösung ließ erst nach 24 Stunden eine Änderung sehen und das Eiweiß war erst nach 4 Tagen gelöst, während bei einer Mischung ohne Saccharin schon nach 4 Stunden eine Änderung sichtbar und das Eiweiß nach 16 Stunden vollständig gelöst war. Es ergab sich also, dass das Saccharin die Verdauung des Eiweißes sehr bedeutend verlangsamt.

Auch bei der Prüfung der Wirkung des Saccharins auf die Darmverdauung ergab sich, daß dasselbe die Wirkung des Pankreassaftes ebenfalls beeinträchtigt, obgleich nicht so erheblich wie beim sauren Magensafte.

Plugge ist, auf Grund seiner Versuche, der Meinung, dass die Anwendung des Saccharins als Ersatz für Zucker in Nahrungsmitteln nicht statthaft, bei Diabetikern aber schädlich sei, weil bei diesen ganz besonders viel von einer guten Verdauung abhängt. (Durch Med.-chirurg. Rundschau 1889, 8.)

P.

#### Toxikologie.

Vergiftung durch Helvella esculenta (die Speiselorchel) infolge von Ptomaïnbildung. Ein Gericht in getrocknetem Zustande gekaufter Speiselorcheln hatte 5 bis 6 Stunden nach dem Genusse Vergiftungserscheinungen hervorgerufen, welche sich namentlich in einer Affektion des Unterleibes und in Brechanfällen äußerten. Die übrig gebliebenen getrockneten Pilze, welche von Apotheker B. Studer botanisch untersucht wurden, erwiesen sich als Helvella esculenta. Bei dieser Gelegenheit behandelt derselbe auch die Frage nach der Existenz der angeblich neben der Helvella esculenta vorkommenden H. suspecta, welche sich durch gewisse morphologische Merkmale und häufige Giftigkeit von der unschädlichen H. esculenta unterscheiden sollte, und kommt dabei zu dem Ergebnis, daß H. suspecta als eigene Species nicht existiert und nur als eine durch den Standort, Alter und Feuchtigkeitsgehalt bedingte Form der H. esculenta sich darstellt, welche, wie auch andere eßbare Pilze, unter besonderen Umständen giftige Eigenschaften annehmen kann.

Die von Prof. Demme mit einem Dekokte der betreffenden Pilze und mit den pulverisierten Dekoktrückständen vorgenommenen pharmakologisch-toxikologischen Versuche ergaben die Thatsache, daß das Dekokt energisch toxisch wirkte und Vergiftungserscheinungen ergab, die teils eine besonders bei Kaltblütern große Ähnlichkeit mit der Curarewirkung, teils eine große Übereinstimmung mit der Muskarinwirkung zeigten, während mit den pulverisierten Dekoktrückständen keine beachtenswerten Ergebnisse erhalten wurden. Demme ist der Meinung, daß sich in unschädlichen und eßbaren Pilzen durch unzweckmäßige Behandlung derselben beim Sammeln, Trocknen und Aufbewahren Fäulnisalkaloide bilden können, welche auch durch das der Zubereitung zum Essen vorhergehende mehrfache Abbrühen und Abspülen derselben mit kochendem Wasser nicht zerstört und beseitigt werden und daher nach dem Genusse ihre giftige Wirkung äußern.

Die von Dr. J. Berlinerblau ausgeführten chemischen Untersuchungen, welche auf eine Isolierung des oder der giftigen Prinzipien hinausgingen, ergaben in dem wässerigen Destillate der Pilze Trimethylamin, während in den wässerigen und alkoholischen Auszügen derselben Neurin nachgewiesen wurde, wobei allerdings die Gegenwart noch anderer basischer Körper aus der Gruppe der Ptomaine nicht ausgeschlossen ist. (Aus Mitteil. d. naturf. Ges. in Bern, durch Med.-chirurg. Rundschau, 1889, 2.)

#### Therapeutische Notizen.

Mittel gegen den Schnupfen. Ein Theelöffel voll gepulverten Kampfers wird in ein mehr tiefes wie weites Gefäß gethan, dann so viel siedendes Wasser darauf geschüttet, daß das Gefäß zur Hälfte gefüllt ist, und schließlich eine dreieckige Papierdüte darüber gestülpt, von deren Spitze man so viel abschneidet, daß die Nase bequem hineingesteckt werden kann. Man atmet nun 10 bis 15 Minuten lang die warmen kampferhaltigen Wasserdämpfe durch die Nase ein und wiederholt dies alle 4 bis 5 Stunden. Die Wirkung soll in der Regel beim ersten Male schon eintreten und auch der hartnäckigste Nasenkatarrh nach dreimaligem Einatmen verschwunden sein.

Die warmen Dämpfe, welche die Nase auf allen Seiten umgeben, so daß diese sich gewissermaßen in einem Dampfbade befindet, bewirken einen profusen Schweiß der Nasen- und Rachenschleimhaut und wirken somit auch äußerst wohlthätig auf einen etwa vorhandenen Rachenkatarrh.

(Durch Med.-chirurg. Rundschau 1889, 2.)

Bei Haarschwund, der in den häufigsten Fällen durch die Alopecia areata hervorgerufen wird, empfiehlt Dr. Oscar Lasser eine antiparasitäre Behandlung, die bei genügender Energie in der Durchführung stets von guter Wirkung sein soll. Nachdem die Kopfhaut unter Anwendung von Teer- oder Krankenheiler-Seife sorgfältig gewaschen ist, wird sie nach leichtem Trocknen frottiert mit:

Rp. Sol. Hydr. bichl. . . . . . 0,5:150,0 Glycerini Spiritus colon. . . . . āā 50,0,

sodann trocken gerieben mit absolutem Alkohol, dem  $^{1}/_{2}$  Proz. Naphtol zugesetzt ist, und dann eine Mischung von:

 Rp. Acid. salicyl.
 2,0

 Tinct. benz.
 3,0

 Ol. Pedum tauri q. s. ad
 100,0

möglichst reichlich in die nun ganz entfettete Haut eingerieben. (Durch Med.-chirurg, Rundschau 1889, 2.)

Liquor Sodii aethylatis, wie er von Taylor zur Behandlung des Lupus empfohlen ist, wird durch Auflösen von Natrium in kaltem Alkohol absolutus hergestellt. (Durch Med.-chirurg. Rundschau 1889, 3.)

Über die therapeutische Verwendung des Quecksilbersalicylates. Von Dr. Plumert. Wir entnehmen dem Aufsatze nur die empfohlenen Formeln für die Verwendung dieses Medikamentes:

36\*

| Rp. Hydrarg. salicyl  |  |
|---|--|
| Rp. Hydrarg. salicyl.  Kalii carbon āā 0 Aq. destill 100 S. Zu subcutaner Injektion.  (Durch Medchirurg. Bundschau 18 | q. s. ut f. pil. No. 1000.<br>S. Pillen. |

Zur Bereitung von Pasten empfiehlt Dr. Gruendler zunächst die Magnesia carbonica, welche das  $5^{1}/_{2}$  fache ihres Gewichtes an Wasser und das  $7^{1}/_{2}$  fache an Öl in sich aufsaugen kann, dann folgen Kieselguhr, Bolus alba, Zinkoxyd, Amylum. (Durch Med.-chirurg. Rundschau 1889, 4.)

Rasche Heilung von Morphiumsucht. Von Dr. G. Cramer in Biel. Eine Bauernfrau hatte wegen fortbestehender Schmerzen nach einer puerperalen exsudativen Peritonitis anhaltend Morphium genommen und sich so daran gewöhnt, daß sie täglich 1,06 in Lösung einnahm. Verfasser, welcher eine Apotheke hielt, sistierte die weitere Verabfolgung und setzte das Morphium unter sicheren Verschluß. Da das Andrängen der Frau nach Morphium immer ungestümer wurde, gab er ihr Tinctura castorei spir. und fand, daß das Mittel vortrefflich zusagte. Patientin brauchte nur wenige Tropfen zu nehmen, um die leichter gewordenen neuen Anfälle ganz zum Verschwinden zu bringen.

Kaffee als bestes Vehikel für Antipyrin empfiehlt R. L. Batterburg. Wenn Antipyrin in wässeriger Lösung in einer Tasse gewöhnlich zubereiteten Kaffees, mit Milch und Zucker, genommen wird, tritt der Geschmack des Antipyrins nicht im geringsten hervor. (Durch Med.-chirurg. Rundschau 1889, 5.)

Über die desinfizierende Wirkung des Wasserdampfes hat von Esmarch neuere Versuche gemacht, die ergeben haben, daß der Wasserdampf möglichst rein und unvermischt mit Luft sein muß und daß der gesättigte Wasserdampf dem ungesättigten in der Desinfektionskraft überlegen ist, und zwar je trockener der Dampf ist, desto geringer ist seine Wirksamkeit. Gesättigter Dampf von 100° C. tötete in 5 bis 10 Minuten Milzbrandsporen, während dies mit übersättigtem Dampf von 120° C. auch nach 30 Minuten noch nicht möglich war.

Über die innerliche Anwendung des Arseniks gegen Warzen. Von Dr. Püllin. Verfasser berichtet über 3 Fälle der Heilung von Warzen nach innerlicher Anwendung von Solut. Fowleri, von welcher, je nach dem Alter, 1 bis 6 Tropfen täglich gegeben werden, worauf nach 10- bis 14 tägigem Gebrauche die Warzen bröckelig geworden und abgefallen sein sollen.

Salol bei Hautkrankheiten empfiehlt Dr. Saalfeld in Salbenform nach folgender Formel zu verwenden, in welcher er bei Impetigo contagiosa und bei Ekzem mit starker Eiterabsonderung günstige Resultate erzielt hat:

| Rp. | Kalii car | bo | n.   |    |   |  |   |    |      | 1,0    |  |
|-----|-----------|----|------|----|---|--|---|----|------|--------|--|
| -   | Ol. Oliva | r. |      |    |   |  | ٠ |    |      | 10,0   |  |
|     | Zinc. oxy |    |      |    |   |  |   |    |      |        |  |
|     | Amyli .   |    |      |    |   |  | ٠ |    | āā   | 15,0   |  |
|     | Saloli .  |    |      |    |   |  |   |    |      |        |  |
|     | Sulfuris  |    |      |    | • |  |   | 1. |      | . 6,0  |  |
|     | Lanolini  | q. | 8. 8 | ad |   |  |   | ٠. | <br> | 100,0. |  |

(Med.-chirurg. Rundschau 1889, 7.)

Über die Zeit, wann Arzeneien genommen werden sollen, äußert sich R. Christison dahin, dass Alkalien vor der Mahlzeit, Jod und seine Verbindungen nüchtern eingenommen werden sollten, da sie dann schneller absorbiert werden, denn während der Verdauung würden sie durch stärkehaltige Substanzen verändert und so natürlich in ihrer Wirkung geschwächt werden. Säuren sind am besten während der Verdauung zu nehmen, weil dann der Magen am geeignetsten ist, sie ins Blut überzuführen; nur wenn der Magen selbst zu viel Säure absondert, soll man sie vor der Mahlzeit nehmen. Stark wirkende Arzeneien, wie Arsen, Kupfer, Zink etc., sollen nach, Silbernitrat vor dem Mahle, dagegen Sublimat, Tannin, Alkohol dann genommen werden, wenn der Magen in Ruhe ist, Phosphate, Leberthran, Malzextrakt aber mögen während der Mahlzeit genommen werden, um mit den Speisen zusammen verdaut zu werden. (Allg. Med. Centr.-Zeit., 1889, 15.)

Zur Stillung des Nasenblutens empfiehlt Geneuil die Injektion von gutem Citronensaft mittels einer Spritze, nachdem vorher die Blutklumpen durch Ausspülung der Nase entfernt worden waren. (Wiener Med. Wochenschr. 1889. 6.)

Sulfonal wird von Otto in Gaben von ca. 2 g als wirksames Hypnoticum für Geisteskranke empfohlen, und zwar bei länger andauernden Erregungszuständen wirkt es in Dosen von mehrmals täglich 0,5 (2,5 bis 3,0 pro die) als Beruhigungsmittel. Unangenehme Nebenerscheinungen sind Schwindel und Taumeln. (Med.-chirurg, Rundschau 1889, 8.)

Gegen übelriechenden Fusschweiß empfiehlt Dr. Spring, die Strumpfsohle mit 3 proz. Borsäurelösung zu befeuchten und über Nacht trocknen zu lassen. Bei entsprechender Reinlichkeit und dreimal wöchentlichem Wechsel der Strümpfe ist der Erfolg ein sehr günstiger. (Therap. Monatsh. 1889, 3.)

#### Vom Auslande.

G. Deniges empfiehlt eine 1 proz. Auflösung von Isatin in Schwefelsäure als Reagens auf Mercaptane. Werden einige Kubikcentimeter konzentrierter Schwefelsäure mit einigen Tropfen einer 1 proz. Auflösung von Isatin in Schwefelsäure gemischt und Spuren von Mercaptan (am besten in etwas Alkohol gelöst) hinzugebracht, so erhält man eine schöne grüne Färbung, die durch Schwefeläthyl, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff nicht hervorgebracht wird. Die Reaktion wird am besten in der Weise ausgeführt, daß ein Glasstab mit dem Reagens benetzt und dann in das Gefäls gehalten wird, in dem sich Mercaptane befinden; die Grünfärbung tritt sehr rasch ein; durch wiederholte Operation und jeweiliges Eintauchen des grün gefärbten Stabes in etwas konzentrierte Schwefelsäure kann letztere auch bei Anwesenheit von nur ganz geringen Spuren von Mercaptan intensiv grün gefärbt werden.

Die Grünfärbung durch Isatin tritt ein mit den Methyl-, Äthyl-, Propyl-, primären Butyl-, Isobutyl- und Amylmercaptanen; die entsprechenden Sulfide geben die Reaktion nicht.

Aldehyde und die höheren Alkohole verhindern oder verdecken die Färbung; in diesem Falle werden die Mercaptane durch Nitroprussidnatrium nachgewiesen.

Es genügt, die zu prüfende Substanz mit Wasser und einigen Tropfen Kali- oder Natronlauge zu schütteln, nach dem Verdünnen

entsteht auf Zusatz von Nitroprussidnatrium eine violette Farbung, die nicht auf der Bildung von Schwefelalkalien, sondern auf derjenigen von Mercaptanalkalisalzen beruht, denn auf Zusatz einer alkalischen Bleioxydlösung zur verdünnten Mercaptanlösung entsteht kein Niederschlag von Bleisulfid.

Enthält die auf Mercaptane zu prüfende Substanz gleichzeitig Schwefelwasserstoff oder lösliche Sulfide, so muß anstatt Kali- oder Natronlauge eine alkalische Lösung von Bleioxyd verwendet werden, auf Zusatz des Nitroprussidnatriums entsteht dann bei Gegenwart irgend eines Mercaptans die violette Färbung, die durch den schwarzen Niederschlag von Bleisulfid nicht verhindert wird. (Journ. de Pharm. et de Chim., T. XIX, 1889, p. 276.)

Physalis peruviana, eine krautartige, der Physalis alkekengi sehr rahestehende Pflanze, wurde, wie J. Jeannel berichtet, vor einigen Jahren von der Société d'acclimatation im südlichen Frankreich eingeführt und angebaut. Im März wird sie auf Mistbeeten angesät und gegen Ende April in gut gedüngte Erde verpflanzt. Im Juli beginnt sie Früchte zu tragen, sie liefert Früchte bis November und geht dann durch den Frost zu Grunde. In frostfreien Gegenden liefert sie den ganzen Winter hindurch Früchte, die länger als einen Monat aufbewahrt werden können und die infolge ihrer papierartigen Umhüllung, auch losgelöst von der Pflanze auf dem Boden liegend, nicht verderben. Die reifen Beeren haben die Größe einer Kirsche, sie sind von blaßgelber Farbe und besitzen einen eigentümlichen aromatischen säuerlichen Geschmack. Mit Zucker eingekocht liefern die Beeren ein äußerst angenehm schmeckendes Kompott, welches dem aus Johannisbeeren bereiteten Kompott vorgezogen wird. (Soc. de pharm. de Bord., durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 293.)

Über die Assimilation des Milchzuckers haben Bourquelot und Troisier Untersuchungen angestellt und dabei gefunden, daß derselbe im Organismus in seine Komponenten gespalten wird; die Verfasser konnten jedoch nur das eine Spaltungsprodukt, die Glykose, nachweisen. Die Versuche wurden an einem Diabetiker angestellt, der einige Zeit vor der Versuchszeit und während derselben nur Milch, die mit steigenden Dosen Milchzucker versetzt war, erhielt.

Wie aus beigefügter Tabelle ersichtlich ist, war die im Harne aufgefundene Glykosenmenge, die sowohl mit Hilfe des Polarisationsapparats als auch mit Fehling'scher Lösung ermittelt wurde, der der Milch zugesetzten Laktosenmenge nahezu proportional.

| Datum:  | Menge<br>des der Milch             |   | Gesamt-Zuckergehalt als Glykose<br>bestimmt                              |   |  |  |
|---|------------------------------------|---|--|---|--|--|
| Jan. 1888 zugesetz  | zugesetzten<br>Milchzuckers        | Harnmenge   | durch<br>Polarisation  | m. Fehling'scher<br>Lösung                  |  |  |
| 23.—24.<br>24.—25.<br>25.—26.<br>26:—27.<br>27.—28.<br>28.—29.<br>29.—30. | 50 g<br>100 ,,<br>200 ,,<br>200 ,, | 9,0 Liter<br>8,6 "<br>10,0 "<br>10,0 "<br>11,0 "<br>8,0 " | 5,724 g<br>62,3 ,,<br>83,6 ,,<br>82,1 ,,<br>127,95 ,,<br>18,4 ,,<br>2.51 | 64,38 g<br>87,70 ,,<br>82,60 ,,<br>128,4 ,, |  |  |

Wäre ein Teil des im Harne abgeschiedenen Zuckers als Galaktose darin enthalten gewesen, so müßten die Ziffern der 4. Spalte, infolge des höheren Drehungsvermögens der Galaktose, höher als die der fünften sein.

Außerdem wurde die im Harne außefundene Zuckermenge daraus isoliert, gereinigt und wiederholt aus 93 proz. Alkohol umkrystallisiert und deren Drehungsvermögen zu  $\alpha$  D = + 52,4 $^{\circ}$ , dem der Glykose ent-

sprechend, ermittelt.

Die Laktose wird demnach im tierischen Organismus schliefslich in Glykose umgewandelt, ob dies direkt durch die Verdauung bewirkt wird oder ob zunächst noch Zwischenprodukte gebildet werden, kann aus den Versuchen der Verfasser nicht ersehen werden. (Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX 1889, p. 277.)

Eine Vorschrift zur Weinbereitung aus trockenen Weinbeeren gibt Palangié:

Die trockenen Weinbeeren werden mit heißem Wasser dreimal extrahiert, ausgepreßt und die vereinigten Auszüge in ein Faß gebracht. Andererseits wird der Zucker in einer genügenden Menge Wasser gelöst, 25 g Weinsäure zugesetzt, einige Minuten gekocht und obigem Auszug beigemischt. Das Ganze wird auf 1 hl verdünnt und mit den frischen zerstoßenen Weinbeeren versetzt. Der Zusatz der frischen Weinbeeren ist nicht unbedingt nötig, dieselben haben aber den Zweck, dem Gemisch die richtigen Hefeelemente zu verschaffen. Die Temperatur im Fasse soll auf ca. 25° erhalten werden; 48 Stunden nach Beginn der Gärung muß die Luft im Fasse entweder durch Ablassen oder durch geeignetes Einblasen erneuert werden. Diese Operation muß bis zum Aufhören der Gärung täglich ausgeführt werden, damit die Gärung rasch genug verläuft, ferner hat sie den Zweck, die Eiweißstoffe, die der Klärung des Weines hinderlich sind, zu zerstören.

Nach einmonatlicher Ruhe wird der Wein abgezogen und kann dann

in Flaschen gefüllt werden.

Wird die Vorschrift sorgfältig ausgeführt, so liefert sie einen sehr trinkbaren, angenehm schmeckenden, 8 Proz. Alkohol enthaltenden Wein. (L'Union pharm., durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 295.)

P. Vigier empfiehlt zur Darstellung des in letzterer Zeit vielfach angewandten Ol. cinereum folgendes nur wenig Zeit in Anspruch nehmendes Verfahren:

Weißes festes Paraffin . . . . . 2,5 g graue Quecksilbersalbe . . . . . 1,0 , und Quecksilber . . . . . . . . . . . . 19,0 ,

werden in einem erwärmten Porzellanmörser znsammengerieben, nach etwa einer Viertelstunde ist die Extinktion beendigt; es werden noch

festes Paraffin . . . . . . . . . . . 7,0 g flüssiges Paraffin . . . . . . . . . . . . 20,0  $_{\rm m}$ 

zugesetzt und das Ganze sorgfältig gemicht. Das so bereitete Öl ist genügend flüssig und enthält 40 Proz. Quecksilber. Anwendung: wöchentlich einmal während eines Zeitraumes von 2 Monaten je  $^2$ /<sub>10</sub> einer Pravatzspritze = 0,08 Quecksilber. (L'Union pharm., durch Journ. de Pharm. d'Anvers, März 1889, p. 100.)

Borsaure Alkaloide. A. Petit empfiehlt deren Anwendung in der Augenheilkunde. Da bekanntlich schon eine geringe saure Reaktion der Augenheilmittel im Auge Reizerscheinungen hervorruft, so ist man bestrebt, diese Medikamente mit völlig neutralen Salzen anzufertigen. Bei deutlich sauer reagierenden Alkaloiden, wie z. B. Pilocarpinnitrat, kann den Lösungen durch Zusatz des leicht löslichen reinen Pilocarpins eine schwach alkalische Reaktion erteilt werden, auch bei den wenig löslichen Alkaloiden Eserin, Atropin, Hyoscyamin, Duboisin kann obigem Mißstand durch Zusatz der reinen Alkaloide einigermaßen abgeholfen werden. Noch besser soll aber der Zweck erreicht werden durch Anwendung der borsauren Salze. Die Biborate zeigen noch deutlich alkalische Reaktion, so daß eine etwaige durch Zersetzung auftretende geringe Quantität freier Borsäure wieder neutralisiert wird. Aber selbst wenn durch Zersetzung beträchtlicherer Mengen der borsauren Alkaloide oder infolge von zur völligen Neutralisation zugesetzter Borsäure geringe Mengen freier Borsäure auftreten sollten, so besitzt dieselbe nicht die irritierende Wirkung der unter den gleichen Bedingungen auftretenden freien Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure.

Verfasser schlägt vor, in folgender Weise zu verfahren:

Das Alkaloid (Eserin, Pilocarpin, Hyoscyamin, Atropin, Cocaïn) wird in wenig Alkohol aufgelöst, andererseits wird in gleicher Weise die zweifache Menge des angewandten Alkaloids in Alkohol gelöst, beide Lösungen gemischt und zur Trockne eingedampft.

Die so erhaltenen Produkte enthalten 33½ Proz. Alkaloid, sind in Wasser leicht löslich und besitzen genügend alkalische Reaktion. (Journ.

de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 327.)

Phenolcaffein. Durch Mischung gleicher Äquivalente reiner Carbolsäure und krystallisiertem Caffein erhielt A. Petit eine krystallinische in Wasser leicht lösliche Verbindung.

Eine selbst sehr konzentrierte Lösung bringt auf den Schleimhäuten

keine Reizerscheinungen hervor.

Diese Verbindung wäre demnach ein vortreffliches Mittel, beide Körper zu lösen und in einer wenig irritierenden Form anzuwenden.

Zu subcutanen Injektionen schlägt Verfasser eine Lösung vor, die 10 Proz. Carbolsäure mit Hilfe einer entsprechenden Menge Caffein gelöst enthält. (Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 329.)

Neues Verfahren zur Erkennung fremder Farbstoffe im Weine, von A. Pagnoul. Dasselbe beruht auf der Eigenschaft einer Seifenlösung, die natürlichen Farbstoffe der Weine zu zerstören, ohne denselben die durch andere alkalische Flüssigkeiten entstehende grüne Färbung zu verleihen und ohne die frem den Farbstoffe zu zerstören. 5 cem der zur Härtebestimmung des Wassers Verwendung findenden Seifenlösung werden mit dem gleichen Volumen destillierten Wassers verdünnt und unter Umschütteln nach und nach 5 bis 20 Tropfen des Weines zugesetzt. Natürlicher Wein läßt die Lösung ungefärbt; künstlich gefärbter erteilt derselben je nach Art des Farbstoffes eine mehr oder weniger intensive Färbung. Noch 2 bis 3 mg Fuchsin pro Liter Wein lassen die Färbung erkennen; bei einem Gehalt von 1 cg pro Liter entsteht mit 10 bis 12 Tropfen Wein eine deutliche rosenote Farbe. Ein Zusatz von mehr als 20 Tropfen Wein ist nicht zweckmäßig, bei 40 bis 50 Tropfen stört die natürliche Farbe des Weines, auch wird die Mischung dann trübe.

Aus den verschiedenen Färbungen und Farbentönen kann auf die Art des zugesetzten Farbstoffes geschlossen werden: Fuchsin liefert eine schön rosenrote Färbung; Cochenille eine rote ins Violette spielende Färbung; Orceïn eine violette Färbung; Anilinviolett ein Blauviolett.

Anilinblau, Carmin, Indigo etc. behalten ihre Farbe bei und dasselbe scheint bei allen vegetabilischen Farbstoffen und den Anilinderivaten der Fall zu sein. Eosin z. B. behält bei einem Zusatz von etwa 10 Tropfen des 0,01 im Liter enthaltenden Weines eine rötlich-grüne Fluorescenz bei; mit 40 Tropfen verschwindet die Fluorescenz, die Füssigkeit trübt sich und nimmt eine gelblich-rote Farbe an. (Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 326.)

- M. Lalande berichtet über Untersuchungen des Rauchopiums oder "Chaudoo", welches sich vom offizinellen Opiumextrakt durch bedeutend geringeren Morphingehalt einerseits, durch hohen Wassergehalt (24 Proz.) andererseits unterscheidet. Das Rauchopium ist ein sehr flüssiges Extrakt mit 24 bis 33 Proz. Wassergehalt, von aromatischem Geruche, es besitzt einen Morphingehalt von 6 bis 8 Proz. Lalande fand, daß die für die Bestimmung des Morphins im trockenen Opium, in Opiumextrakten und anderen Opiumpräparaten gut verwertbaren Methoden beim Chaudoo im Stiche lassen und teils zu hohe, teils zu niedere Werte liefern; er stellte eine Methode fest, die hier kurz erwähnt werden mag:
- 10 g Chaudoo, 4 g CaO und 100 ccm H<sub>2</sub>O werden gemischt, von Zeit zu Zeit umgeschüttelt und nach einer Stunde filtriert. 64 ccm des Filtrats werden nun mit 1 g Chlorammonium versetzt und 10 ccm Äther zugefügt. In einem mit Glasstöpsel verschlossenen Gefäße läßt man 4 Tage stehen, dekantiert dann den Äther, fügt neuen Äther hinzu, dekantiert wieder und filtriert schliefslich durch ein gewogenes glattes Filter. Die Krystalle auf dem Filter werden zunächst mit 20 ccm H<sub>2</sub>O, hierauf mit 20 ccm 30 proz. Alkohol ausgewaschen, dann getrocknet und schliefslich auf viermal mit 20 ccm Chloroform gewaschen und nach dem Trocknen bei 1000 C. gewogen. Das so erhaltene Morphin bezieht sich auf 6 g Chaudoo.

Das Narcotin bestimmt der Verfasser nicht nach der Petit'schen Methode im Waschwasser der Morphinbestimmung, sondern in einer neuen Menge Chaudoo, von welchem 12 g mit 4 g CaO und 10 g H<sub>3</sub>O eingetrocknet und hierauf mit Chloroform extrahiert werden. 10 ccm der Narcotinchloroformlösung werden verdunstet, der Rückstand in 10 ccm säurehaltigem Wasser gelöst und das Narcotin mit 6 g Natriumacetat ausgefällt. Das unreine Alkaloid wird auf ein Filter gebracht, mit natriumacetathaltigem Wasser gewaschen, bei 100° C. getrocknet und schliefslich in Ather gelöst. Nach dem Verdunsten des Athers erhält man dann das Narcotin, wenn auch noch nicht in ganz reinem, doch wenigstens in gut krystallisiertem Zustande. In dem Chaudoo de la régie fand Lalande nach dieser Methode 1,5 bis 3 Proz. Narcotin. (Journ. de J. Sch. Pharm. et de Chim., T. XIX, 1889, p. 321.)

- P. Giacosa und M. Soave studierten die Rinde von Xanthoxylon Senegalense (Artar root) und verwandter Xanthoxylon-Species.
- 1. Xanthoxylon Clava Herculis L. (Xanthoxylon fraxineum W., Xanthoxylon americanum Mill., Xanthoxylon caribaeum Gaertn.), Bois épineux der Franzosen, Prickly ash, Touth ache tree (Zahnwehbaum) der Amerikaner.
- Xanthoxylon Caribaeum Lamk., Clavelier des Antilles, Bois piquant der Franzosen. Die Rinde dieses Baumes, welche dann und wann mit der Angosturarinde verwechselt wurde, untersuchten Heckel und Schlagdenhauffen (1884), welche ein bei  $285^{\circ}$  schmelzendes, krystallisierbares Prinzip isolierten der Zusammensetzung  $C_{12}H_{24}O$ .

- 3. Xanthoxylon Carolinianum Lamk. Die Rinde dieser Species enthält nach Colton ein krystallisierbares Harz und eine alkaloidische Substanz.
- 4. Xanthoxylon piperitum D.C. (Fagara piperita L.), japanischer Pfefferstrauch. Stenhouse isolierte aus den Früchten ein Terpen: Xanthoxylen  $C_{10}H_{16}$ .
- 5. Xanthoxylon Pentanone D.C. findet sich in der neuen mexikanischen Pharmakopöe. Nach Mendez enthält diese Droge Harz, Gerbstoff, Glykose, eine saponinähnliche Substanz, sowie einen stickstoffhaltigen krystallisierbaren, wahrscheinlich alkaloidischen Körper. Findet Verwendung als Tonicum, Stimulans und Antisyphiliticum.
- 6. Xanthoxylon Ochroxylum D.C. aus Kolumbien sowie Xanthoxylon regidum H.B.K. enthält nach Flückiger Berberin.

Von anderen Xanthoxylon-Species verdienen noch Erwähnung: Xanthoxylon amurense (Phellodendron amurense Rupr.), einen braunen Farbstoff enthaltend; ferner Xanthoxylon hiemale St. Hil. und spinosum, als Coentrillo und Tinguaciba in Brasilien bekannt. Xanthoxylon Naranjillo wird in Argentinien als Sudorificum und Diureticum verwendet. Paro di fand in letzterer ein Alkaloid, einen Kohlenwasserstoff, analog dem Pilocarpen der Jaborandiblätter, ein krystallisierbares Stearopten und ein ätherisches Öl von melissen- und citronenähnlichem Geruche. Die "Artarwurzel" liefernde und von den eingangs erwähnten Forschern untersuchte Xanthoxylon Senegalense (Fagara Xanthoxyloides Lamk.) beschreibt De Candolle wie folgt:

"Xanthoxylon Senegalense, aculeatum, foliis impari-pinnatis, foliolis obovatis integerrimis subemarginatis, petiolis teretibus nervisque foriorum aculeatis; in Senegal."

Die von Christy in den Handel gebrachte Droge besteht aus unregelmäßig cylindrischen Stücken von sehr verschiedenen Dimensionen, auf dem Durchschnitte hellgelb, fein weiß punktiert, mit sehr festem und hartem Holze, ohne Mark, mit Jahresringen und sehr feinen wellenförmig verlaufenden Markstrahlen.

Wie aus den Untersuchungen von Giacosa und Soave hervorgeht, ist das Hauptalkaloid der Artar-Root das Artarin, welchem die Formel  $C_{21}H_{23}NO_4$  zukommt und hinsichtlich seines Verhaltens dem Berberin nahe steht. Isoliert wurde ferner ein die Zusammensetzung des Cubebins besitzender Körper  $C_{10}H_{10}O_3.$ 

Außer dem erwähnten Alkaloid Artarin enthält die Artar-Root noch zwei weitere Alkaloide, deren Untersuchung noch aussteht. (Annali di Chim, e di Farmac., Aprile 1889.)

Über neue Reaktionen von Tannin und Gallussäure berichtet S. G. Rawson. Versetzt man eine Tanninlösung mit Ammoniumchlorid, so entsteht nach längerer Zeit ein Niederschlag, welcher sofort eintritt, wenn Ammoniak hinzugefügt wird. Der Niederschlag ist anfänglich weißs und geht — vermutlich durch Oxydation — sehr schnell in rotbraun über. Mit Gallussäure tritt unter gleichen Bedingungen weder in konzentrierter noch in verdünnter Lösung ein Niederschlag, wohl aber Rotfärbung der Flüssigkeit ein. Beim Übereinanderschichten einer Lösung von Tannin 1:50000 mit ammoniakalischer Ammoniumchloridlösung ist, bei schwarzem Hintergrunde, noch eine deutliche weiße Zone bemerkbar. Mit Gallussäure tritt, wie schon erwähnt, kein Niederschlag ein, aber bei schichtenweiser Mischung des Reagenzes mit der Lösung tritt ein in den meisten Fällen grüner Ring auf, welcher noch in Gallus-

säurelösungen von 1:100000 beobachtet wurde. (Chem. News, 1. Februar 1889, p. 52, durch Amer. Journ. of Pharm., No. 4, April 1889.)

A. H. Church teilt in einem der Royal Society erstatteten Berichte mit, daß aus seinen Untersuchungen hervorgeht, daß Aluminium ein konstanter Bestandteil einiger Lycopodiumspecies sei, während es in anderen Arten, wie Equisetum, Ophioglossum, Salvinia, Marsilea, Psilotum und Selaginella, fehlt. Von den Filixarten sind es nur die Baumfarne, welche aluminiumhaltig befunden wurden; bei einer Species bestanden 13 Proz. der Asche aus Aluminium. In den Lycopodiumarten findet sich das Aluminium gebunden an organische Säuren und dient es sehr wahrscheinlich zur Neutralisation der in der Pflanze entstehenden Säuren. (The Pharm. Journ. and Transact., 20. April 1889, No. 982, p. 846.)

Dr. A. Betancourt erstattete der "Clinical Society of Havanna" Bericht über seine Beobachtungen hinsichtlich des therapeutischen Wertes des Milchsaftes von Hippomane Manzanillo, einer Euphorbiacee Westindiens. Der Milchsaft, welcher von den Indianern zur Vergiftung von Pfeilen verwendet werden soll, erzeugt - der menschlichen Haut appliziert — auf derselben Entzündung und Blasen. Innerlich in Dosen von 18 bis 20 Tropfen erregt er brennendes Gefühl in Mund und Magen, ruft dann Diarrhöe, Erbrechen, Krämpfe, profuse Schweiße, Kälte in den Extremitäten, Emphysem und schließlich den Tod hervor. Das beste Gegengift ist Alkohol. Im Verhältnis 1:3 mit Honig gemischt, rufen 2 bis 3 Tropfen dieser Mischung 10 bis 12 schmerzlose Stuhlentleerungen hervor; 5 bis 8 Tropfen 25 bis 30 Entleerungen mit Kolik und Erbrechen. Auf Kuba erfreut sich der Milchsaft eines großen Ansehens als Mittel gegen Tetanus. In drei Fällen wurde der Saft von Betancourt mit Erfolg angewandt. In fünf anderen Fällen, die tötlich ausgingen, traten die drastischen Wirkungen in den Vordergrund, die Symptome des Tetanus modifizierend. Am Schlusse seiner Betrachtungen sagt Betancourt: "Manzanillo ist ein drastisches Purgativum mit ausgesprochen diuretischer Wirkung. Es ist gleichbleibend im Effekt, geschmacklos und ruft in kleinen Dosen weder Schmerzen noch Erbrechen hervor. (The Therap. Gaz., 15. April 1889, No. 4, p. 243.)

Wm. G. Greenawalt suchte festzustellen, ob als wirksamer Bestandteil des Extract. filic. mar. äther. die ausgeschiedene Filixsäure oder das fette Öl anzusehen sei. Er kam nach Anstellung von Versuchen zur Erkenntnis, daß beiden Bestandteilen bandwurmabtreibende Wirkungen zukommen.

Einer Bemerkung des Hrn. Prof. J. Maisch entnehmen wir, daß zwar Carlbloom 1866 die Filixsäure als therapeutisch aktive Substanz betrachtete, aber Rulle (1867) feststellte, daß aus dem Farnextrakt gewonnene unreine Filixsäure eine größere Wirkung hatte, als eine chemisch reine Filixsäure. (Amer. Journ. of Pharm., April 1889, No. 4, p. 169.)

George M. Beringer berichtet über verfälschtes Leinsamenmehl, welches an Petroläther 20,92 Proz. Öl abgab und 3 Proz. Asche lieferte. Das Dekokt wurde durch Jod tief blau gefärbt; die Stärke wurde mikroskopisch als Weizenstärke identifiziert. Reines unverfälschtes Leinsamenmehl gab keine Jodstärkereaktion, lieferte 32 Proz. Öl und 4,5 Proz. Asche. Nach dem geringen Gehalte des verfälschten Leinmehles an Öl und Asche zu schließen, dürfte eine Verfälschung mit ca. 40 Proz. Weizenmehl vorliegen.

Weizenmehl enthält, wie Beringer ferner feststellte, 2,65 Proz. Öl und gab 1,2 Proz. Asche. Beringer schlägt zur Aufnahme in die Pharmakopöe eine Prüfung auf Stärke, sowie auf einen Mindestgehalt von 30 Proz. Öl (statt, wie bisher, 25 Proz.) vor. (Amer. Journ. of Pharm., April 1889, No. 4, p. 167.)

Edwin Stanton Reider hat zahlreiche Catechu-Untersuchungen ausgeführt, um den medizinischen Wert der Handelssorten festzustellen. Beim Durchsehen der Tabelle wird man zur Erkenntnis geführt, daß die meisten Catechusorten nur wenig Catechin enthalten, dagegen viele Verunreinigungen.

| No.                                     | Feuchtig-<br>keit  | Asche   | Catechin  | Bemerkungen  |
|---|--|---|---|--|
|   | Proz.  | Proz.   | Proz.   |  |
| $\frac{1}{2}$                           | 10,16<br>10,3  | 3,77 $13,35$  | 3,73<br>4,60  | Spuren von Eisen und Aluminium.<br>Beträchtliche Mengen Eisen, Spuren<br>von Aluminium.            |
| 3 4 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 | 14,18<br>9,57<br>13,14<br>12,44<br>14,47<br>9,12<br>15,13<br>14,14<br>12,15<br>9,47<br>13,13<br>7,99<br>8,57<br>12,00<br>10,82 | 3,10<br>2,99<br>5,83<br>4,31<br>1,67<br>2,39<br>4,88<br>2,18<br>6,82<br>2,40<br>4,62<br>19,61<br>3,88<br>5,88<br>5,04 | 7,20<br>2,60<br>1,53<br>4,20<br>2,40<br>5,40<br>1,20<br>5,20<br>16,50<br>3,00<br>4,80<br>2,20<br>3,00<br>3,80<br>1,00 | Spuren von Eisen.  7 7 7  8 7 7  9 7 7  9 8 7  9 9 7  9 9 7  9 9 8 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 |

Catechin wurde bestimmt durch Ausschütteln einer 1 proz. heissen wässerigen Catechulösung mit Äther, Verdunsten der ätherischen Catechinlösung und Wägen. (Amer. Journ. of Pharm., April 1889, No. 4, p. 165.)

G. A. Barbaglia studierte das ätherische Öl der Blätter von Laurus nobilis. Der größere Teil destilliert zwischen 170° und 175° C., ist farblos, sehr beweglich, von angenehmem an Pfefferminze erinnernden Geruche, unlöslich in Wasser, der Luft ausgesetzt schwach gelblich werdend. Die Analyse führte zur Formel  $C_{14}H_{24}O$ . Bei 18° wird das Öl fest. Die Dampfdichte wurde nach der Methode von Hofmann zu 4,498 und 5,377 gefunden. Wahrscheinlich ist das Öl ein Gemisch aus zwei Substanzen, denn die theoretische Dampfdichte müßte, wenn obige Formel der Ausdruck für eine einzige Substanz wäre, 7,204 betragen. Auch ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß während der Destilation eine teilweise Zersetzung des Öles eintritt in einen Kohlenwasserstoff und Wasser,  $C_{14}H_{24}O = C_{14}H_{22} + H_{20}O = Barbaglia setzt die Untersuchungen fort. (Pharm. Journ. and Transact. No. 981, 13. April 1889, p. 824.)$ 

Charles Arthur macht Mitteilungen über den Liquor Calcii saccharatus, welcher mit der Zeit sich häufig gelb färbt. Arthur fand, daß die Gelbfärbung nicht von Zersetzungsprodukten des Zuckers.

sondern einfach vom Eisengehalte des zur Darstellung des Präparates verwandten Kalkes herrührt.

In fünf Kalkproben verschiedener Provenienz fand Arthur folgenden

Eisen- bezw. Mangangehalt:

| No. | Eisenoxyd (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | Manganoxyd     |
|-----|---|----------------|
| 1   | frei  | frei           |
| 2   | 0,6 Proz.                                   | Spuren         |
| 3   | 8,3 "                                       | 1 bis 2 Proz.  |
| 4   | 2,4 "                                       | Spuren         |
| 5   | 1,8 "                                       | ziemlich viel. |

Arthur ist der Ansicht, daß das Eisen im Liquor Calcii saccharatus in kollodialem Zustande vorhanden ist und teilt mit, daß No. 1 der untersuchten Kalkproben — weißer Karraramarmor — einen Liquor Calcii saccharatus lieferte, welcher auch nach langer Aufbewahrung und selbst bei Einfluß der Luft sich nicht im geringsten gelb färbte. (The Pharm. Journ. and Transact. No. 982, 20. April 1889.)

Charles E. Greene bespricht die Methoden zur Herstellung und Prüfung des Bismutoxyjodides und kommt zum Schlusse, daß allein die von Mr. England angegebene Fällungsmethode ein brauchbares Produkt liefert. Nach letzterer werden 409 grains BiONO<sub>3</sub>. H<sub>2</sub>O in einer Fluidunze Salpetersäure unter Beihilfe von Wärme gelöst; die Lösung wird mit soviel Wasser verdünnt, daß kein BiONO<sub>3</sub> gefällt wird, d. h. bis zur auftretenden Opalescenz. Zugemischt wird nun eine Lösung von 221 grains Jodkalium in 16 Fluidunzen Wasser und die Mischung eine kurze Zeit bei einer Temperatur von 80° bis 85° C. stehen gelassen. Die anfänglich schwarze Farbe geht durch braun in brillantes Rot über bei tüchtigem Umschütteln. Das Präcipitat wird durch Dekantieren gewaschen, auf einem Filter gesammelt und bei 100° C. getrocknet. Die Ausbeute beträgt so ca. 470 grains. Das Präparat enthält 35,8 Proz. Jod, entsprechend 99,44 Proz. BiOJ mit einem Gehalte von nur 0,35 Proz. BiONO<sub>3</sub>. H<sub>2</sub>O. Die Reaktion verläuft nach folgenden Gleichungen:

BiONO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O + 2HNO<sub>3</sub> = Bi3NO<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O,
 3(Bi3NO<sub>3</sub>) + 3KJ = BiJ<sub>3</sub> + 2(Bi3NO<sub>3</sub>) + 3KNO<sub>3</sub>,
 BiJ<sub>3</sub> + 2(Bi3NO<sub>3</sub>) + 3H<sub>2</sub>O = 3BiOJ + 6HNO<sub>3</sub>.

I. Zur Prüfung auf Jodgehalt, bringt man 0,5 g Bismutoxyjodid mit etwas Zink und Wasser in ein Kölbehen und fügt vorsichtig Schwefelsäure hinzu; durch den H wird das BiOJ zersetzt unter Bildung von HJ und Fällung schwarzen metallischen Bismuts in Flocken. In 2 bis 3 Stunden ist die Reaktion beendigt. Die Flüssigkeit wird nun vorsichtig mit KHO neutralisiert, einige Tropfen K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> Lösung — als Indikator — zugefügt und mit ½10-Normal-AgNO<sub>3</sub> titriert.

Indikator — zugefügt und mit ½10-Normal-AgNO3 titriert.

II. Zur Bestimmung des Bismutgehaltes wird 0,5 g des Präparates in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und so lange erhitzt, bis alles Jod und die Salpetersäure verflüchtigt ist. Durch überschüssiges KHO wird dann gefällt, auf einem Filter gesammelt, gut gewaschen, geglüht und als Bi2O3 gewogen. (Amer. Journ. of Pharm.

April 1889, No. 4, p. 161.)

Vor zwei Jahren veröffentlichte D. Hooper die Resultate seiner Untersuchungen über die Bestandteile der Blätter von Gymnema sylvestre, welchen die merkwürdige Eigenschaft zugesprochen wurde, den Gaumen

temporär für süfs und bitter schmeckende Substanzen unempfindlich zu machen. Das Prinzip, welchem besonders diese Eigenschaft zukam, war ein saures Harz, und wurde von Hooper Gymnemasäure genannt. Neuerdings hat sich Hooper wieder mit dem Körper beschäftigt und beschreibt ihn als eine spröde, schwarze, harzige Substanz; von grüner Farbe, wenn gepulvert; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform; etwas löslich in Schwefelkohlenstoff und Amylalkohol. Die Harzsäure findet sich in den Blättern als Kaliumsalz und wird am besten hergestellt durch Behandlung des wässerigen Auszuges aus dem alkoholischen Extrakte mit einer Mineralsäure, Sammeln und Trocknen des Niederschlages in einem warmen Luftstrome. Mit Alkalien und Ammoniak bildet die Säure orangefarbene Lösungen, die durch die Säuren wieder gefällt werden. Ebenso wird die Substanz gefällt durch Eisenchlorid, Silbernitrat, Baryum- und Calciumsalze, nicht aber durch Tannin, Pikrinsäure oder Leimlösungen. Mit Alkaloiden entstehen unlösliche Verbindungen, welcher Eigenschaft auch die Ursache der Geschmacksverdeckung des Chinins und anderer bitterer Substanzen zuzuschreiben ist. Die Analyse führte zur Erkenntnis, dass die Substanz als eine einatomige Säure der Formel C32II55O12 anzusehen ist. Gymnemasäure wurde endlich auch in Gymnema hirsutum in größerer Menge und in den Blättern von Gymnema montanum in geringerer Menge aufgefunden. (The Pharm, Journ, and Transact. No. 983, 27. April 1889, p. 864.)

Daccomo untersuchte eine Reihe von Jodoformsorten des Handels auf den Jodgehalt und erhielt dabei folgende Resultate:

| Provenienz    | Angewandte<br>Menge<br>Jodoform  | Erhaltenes<br>Jodsilber  | Jod  |
|---------------|--|--|--|
| Jodoform. pur | 0,1936<br>0,2245<br>0,1408<br>0,2170<br>0,1772<br>0,2309<br>0,2164<br>0,2054<br>0,2022<br>0,2040 | 0,3469<br>0,4031<br>0,2525<br>0,3895<br>0,3177<br>0,4135<br>0,3882<br>0,3682<br>0,3660 | 96,79<br>97,01<br>96,87<br>96,95<br>96,89<br>96,75<br>96,94<br>96,87<br>96,31<br>96,91 |

Nach der Theorie soll Jodoform 96,70 Proz. Jod enthalten. (L'Orosi, Marzo 1889, No. 3.)

#### C. Bücherschau.

Die Untersuchungen der Fette, Öle, Wachsarten und der technischen Fettprodukte unter Berücksichtigung der Handelsgebräuche, herausgegeben von Dr. Carl Schaedler, vereideter Chemiker und Sachverständiger der königlichen Gerichte zu Berlin. Erste Lieferung.

Obiges Werk, dessen erste Lieferung zunächst vorliegt, schließt sich an die umfassenden, auch in dieser Zeitschrift besprochenen Bücher des Verfassers: die Technologie der Fette und Öle des Tier- und Pflanzenreiches, sowie die Technologie der Mineralöle, Harzöle und Schmiermittel, an. Das Werk ist bestimmt, dem Praktiker als Ratgeber bei der Beurteilung des Wertes der Öle, Fette, Wachse etc. zu dienen. Es ist aus der Praxis des Verfassers hervorgegangen und als eine Frucht der reichen Erfahrungen zu betrachten, welche derselbe gerade auf dem bearbeiteten, unter den heutigen Verhältnissen so überaus wichtigen Gebiete besitzt.

Die Untersuchungsmethoden der Fette, Öle etc. sind in der jüngsten Zeit wesentlich vervollkommnet, zum Teil sogar gänzlich umgestaltet worden. Während früher in den meisten Fällen das Äußere und einige physikalische Merkmale dem Praktiker genügten und zum Teil auch genügen musten, um einen Anhalt für die Brauchbarkeit eines Fettes oder Öles zu haben, sind gegenwärtig neben die physikalischen Methoden eine Reihe rein chemischer, nicht nur auf qualitativer, sondern vor allem auch auf quantitativer Grundlage basierender Prüfungs- und Wertschätzungsmethoden in den Vordergrund gestellt worden. Obschon diese Untersuchungen jetzt nach ziemlich einheitlichen Gesichtspunkten ausgeführt zu werden pflegen, walten doch in den Anforderungen, welche die Konsumenten an die zu verwendenden Öle etc. stellen, beträchtliche Verschiedenheiten ob. Es muß daher für den Praktiker, welcher sich mit der Untersuchung der Öle etc. beschäftigt, von Wichtigkeit sein, diese Handelsgebräuche und die Lieferungsbedingungen für die verschiedenen Zwecke genau zu kennen. Es ist daher mit Dank zu begrüßen, daß der Herr Verfasser in seinem neuen Werke beabsichtigt, auch diesen wichtigen Dingen neben den in der Praxis gebräuchlichen bewährten Untersuchungsmethoden eine eingehende Erörterung zu teil werden zu lassen.

Die vorliegende erste Lieferung des Schaedler'schen Werkes umfaßt eine Übersicht über die Ausbeuten an Fett aus den pflanzlichen Materialien, sowie über die deutschen, englischen und französischen Bezeichnungen der Fette und Öle. Hieran reiht sich eine Besprechung und tabellarische Übersicht der allgemeinen physikalischen Eigenschaften der Fette etc., sowie der hierdurch indizierten physikalischen Prüfungsmethoden derselben, wie Bestimmung des spez. Gewichtes, des Erstarrungspunktes, des Schmelzpunktes, der Viskosität, des Entflammungspunktes, der Lichtbrechung, der Polarisation etc. Von den chemischen Untersuchungs- und Prüfungsmethoden ist in der vorliegenden ersten Lieferung nur ein kleiner Teil enthalten, dieselben werden erst den Gegenstand der zweiten Lieferung, die hoffentlich nicht allzu lange Zeit auf ihr Erscheinen warten lassen wird, bilden,

Marburg. E. Schmidt.

Die offiziellen Croton- und Diosmeenrinden der Sammlungen des Dorpater pharmaceutischen Institutes. Inaugural-Dissertation von Friedr. Lichinger. Dorpat, Druck von H. Laakmann, 1889.

Verfasser hat sich, gestützt auf die ihm zur Verfügung gestellten reichhaltigen Sammlungen von Martiny, Goebel, Dietrich u. a., die Aufgabe gestellt, die in der Litteratur dieser Rindengruppen abweichenden Angaben zu prüfen und durch mikroskopische Untersuchungen festzustellen. Er bespricht zunächst die in der Mitte des 17. Jahrhunderts als Surrogate der Chinarinden betrachteten Crotonrinden, von denen die Kaskarille als die am meisten geschätzte hervorzuheben. Als Stammpflanze wurden verschiedene Croton-Species aufgestellt, auf Grund ein-

gehender Untersuchungen und unter Berücksichtigung der Heimatverhältnisse gilt jetzt Croton Eluteria Bennet als solche, obwohl auch über diese noch in neuester Zeit von einander abweichende Angaben vorliegen. Verfasser berichtet auf p. 8 bis 20 hierüber eingehend unter Hinzufügung des Resultates seiner eigenen Arbeiten. Als zweite Crotonrinde behandelt Verfasser zunächst die Copalchirinde, die sowohl der China- als auch der Kaskarillarinde untergemischt worden. Auch für diese werden eine ganze Reihe von Crotonspecies nicht allein, sondern auch anderen Gattungen angehörende Pflanzen als Stammpflanzen bezeichnet. Die unter verschiedenen Bezeichnungen in den betreffenden Sammlungen vorliegenden, aber hierher gehörigen Rinden hat Verfasser einer erneuten Prüfung unterzogen und darüber p. 21 bis 34 sich ausgesprochen. Als dritte Crotonrinde ist die im Heimatlande als Heilmittel geschätzte Malamborinde aufgeführt, die gleichfalls als Beimischung der oben angeführten gefunden worden. Auch bei dieser weichen die Angaben bezüglich der Stammpflanze wie der eigentlichen Heimat von einander ab und werden vom Verfasser beleuchtet.

Die zweite in der vorliegenden Broschüre behandelte Rindengruppe betrifft die Diosmeenrinden, die früher als Fiebermittel benutzt und von denen die Angostura als die wichtigste bezeichnet werden muße. Über die Heilkraft der letzteren sind die Ansichten verschieden, bekannt ist der als "Angosturabitter" aus Amerika eingeführte Liqueur. Als Stammpflanze werden Cusparia febrifuga Humboldt und Galipea officinalis Hancock angegeben, Tschirch leitet dieselben ab von Cusparia trifoliata Engl. (Kolumbien) und hält die beiden ersteren mit dieser für identisch. Die echten und falschen Rinden werden erörtert, die anatomischen Verschiedenheiten hervorgehoben und auch der giftigen (von einer Bruca oder Strychnos stammenden) Rinden gedacht. Am Schluß wird noch

die Gattung Esenbeckia (falsche Angostura) besprochen.

Jena. Bertram.

Digest of criticisms of the United States Pharmacopoeia, sixth decennial vevision (1880), published by the committee of revision and publication of the Pharmacopoeia of the United States of America

(1880-1890). Part I. Newyork 1889.

Unter diesem Titel veröffentlicht das Revisionskomitee der Vereinigten Staaten-Pharmakopöe den ersten Teil eines Werkes, welches sich zur Aufgabe gestellt hat, alle Kritiken inländischer wie fremdländischer fachwissenschaftlicher Journale, wie sie seit dem Erscheinen der Pharmakopöe über die einzelnen Artikel aufgestellt wurden, unter Litteraturangabe sorgfältigst aneinanderzureihen. Von welch hohem praktischen Werte das Werk besonders für diejenigen ist, welche als Mitglieder der Pharmakopöekommission bei der Neuherstellung der Vereinigten Staaten-Pharmakopöe mitwirken, bedarf keines besonderen Hinweises; wir möchten uns bei dieser Gelegenheit nur die eine Bemerkung erlauben, dass ein gleiches Werk auch für die Mitglieder der deutschen Pharmakopöekommission von hohem Werte wäre, zumal dieselben unter großem Aufwand von Material, Zeit und Kraft ohne jeglichen materiellen Erfolg sich aufopfern, und zwar in einem Grade, wie dies einzig in Deutschland der Fall sein dürfte. Die praktischen Amerikaner haben ihren Mitgliedern der Pharmakopöekommission durch rechtzeitige Erstellung des "Digest" einen großen Dienst erwiesen und denselben viel Mühe und Arbeit bei Neuherstellung der nächsten Vereinigten Staaten-Pharmakopöe erspart.

### Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des "Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

### von PONCET Glashütten-Werke BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämtlicher Gefäße u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

#### Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäße.

Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.
Preisverzeichnisse gratis und franko.

Gratis und franco sende ich auf Wunsch meinen antiquarischen Katalog No. 43:

> Chemie und Pharmacie <

(Bibliothek des † Prof. H. Gutzeit in Jena). Wertvolle Werke. — Billige Preise.

Oswald Weigel's Antiquarium, Leipzig.

### Wo herrscht Keuchhusten?



Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert Dr. Schmidt-Achert.

Apotheker in **Edenkoben.** 

## Pa.baumwollene Scheuertücher (Aufnehmer)

mit lein. Kette, 60×90 cm, gesäumt, Mk. 6,50 pr. 20 Stück. Putztücher aus Seiden-Abfall, bestes

Putztücher aus Seiden-Abfall, bestes Putzmaterial für Glas, Spiegel etc., 40×50 cm. ges., Mk. 4,20 pr. 20 Stück; andere Grössen im Verhältniss, versendet gegen Nachnahme Ed. Senft jr., Moers a. Rhein.

#### [3] Einwickelpapiere,

eleg. Farben, 5 Ko. frei 26 5. Oberwesel a. Rh. Fr. Reusch. Rhein- und Moselweine, eigenes Wachstum. Extr. Filicis Ph. G. II.

Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a/Harz. [11]

### **=** Krebse =

à Schock von 2 bis 16 Mark, liefert streng reell die Krebs-Mästerei Ludw. Freyhoff, Schwedt a. 0.

### Beste Ungarische Blutegel 105 Stück 4,25 Mark.

<del>Angranaranananananananana</del>

Fracht u. Verpackung frei.
ALFR. KNIGGE,

Exin i. Pos.

### Warmbrunn, Quilitz & Co.



40. Rosenthalerstrasse 40.

BERLIN, C.



Neu!

Gährungs-Saccharometer nach Einhorn, zur Bestimmung des Zuckers im Harn.

Geaichte Gewichts-Alkoholometer nach der neuen Verordnung. Normal-Saccharometer zur Bestimmung des Quotienten in Syrup u. Melasse. Normal-Thermometer in Sätzen, von 0-1001/2, 100-2001/2, 200-3001/2 jedes Instrument mit Eispunkt versehen und von der Physikal.techn. Reichsanstalt geprüft und gestempelt.

# Prof. Sommerbrodt's Kreosotcapseln

Engros.

gegen Lungentuberkulose empfohlen,

sowie.

Capsulae gelatinosae elasticae et durae

Perles gelatineuses empfiehlt

## Berliner Capsules-Fabrik,

Berlin C., Spandauerstr. 76.

Älteste deutsche Capsules-Fabrik, gegründet 1835.

Ausstellungen 1888: Melbourne — Barcelona — Brüssel.



Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig. (Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Soeben erschien:

Der Ursprung und die Entwickelung der

### organischen Chemie

von C. Schorlemmer,

Professor der organ. Chemie an der Victoria-Universität. Manchester. gr. 8. geh. Preis 5 Mark.



## ARCHIV DER PHARMACIE.

### Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XVI. Jahrgang, Bd. 227, Hft. 13. (3. Reihe, Bd. 27, Hft. 13.)

#### Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin. Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

## Inhalt:

| III OIIGIMUII   | in to the state of |
|---|--|
| C. Hartwich, Über die Meerzwieb<br>K. Thümmel, Über Quecksilberoxy  | el   |
| B. Monat  | sbericht.  |
| Seite   | Seite  |
| Bardet, Über Exalgin 605<br>Guttmann, Über Hydracetin 605<br>E. Lieventhal, Hydrargyrum<br>benzoïcum oxydatum 606     | Denigès, Darstellung von<br>Kupferchlorür und Kupfer-<br>bromür aus Kupfersulfat und<br>den Haloïdalkalisalzen 611   |
| F. Kobbe, Zur Prüfung von   | T. Turner, Einfluß des Sili-   |
| Lithiumcarbonat 606 Die Fabrikation von Sulfonal . 607 G. Vulpius, Über Terpinkorta 607                               | ciums auf die Eigenschaften<br>von Eisen und Stahl 611<br>R. A. Hadfield, Einfluß des  |
| E. Merck, Thymolquecksilber-<br>Acetat  | Mangans auf d. Eigenschaften<br>des Stahls   |
| des Zincum aceticum 608 Itallie, Zur Bereitung von Zincum salicylicum 608 A. Schneider, Die Bildung                   | und Bestimmung von Zink<br>und Nickel 612<br>J. de Rey-Pailhade, Experi-<br>mentalversuche über d. Grad  |
| von Salzsäure b. Verbrennen des Chloroformdampfes 609   | der Affinität verschiedener<br>Gewebe für den Schwefel 612   |
| P. Soltsien, Zur Unterscheid.<br>von Weizen- u. Roggenmehl 609<br>C. Wurster und A. Schmidt,                          | Louis Cavaillés, Bereitung<br>neuerer gestrichener Pflaster 613<br>E. Wertheimer u. E. Meyer,  |
| Uber den Kohlensäuregehalt<br>des menschlichen Harns 609<br>J. A. Wilson, Nachweis des                                | Uber rasches Auftreten des<br>Oxyhämoglobins in der Galle<br>und über einige norm. spektro-  |
| Baumwollensamenöles und<br>Rindsfettes im Schweinefett . 610<br>Alphonse Combes, Beweis<br>für die Dreiwertigkeit des | skopische Eigenschaft, dieser<br>Flüssigkeit 613<br>Em. Bourquelot, ZurKennt-<br>nis der in einig. Schwämmen   |
| Aluminiums  | enthaltenen zuckerartigen Be-<br>standteile 614  |

| Se  | ite         |   | Seite      |
|---|-------------|---|------------|
| C. Vincent u. Delachanal, Eigenschaften des Sorbits 6 P. Cazeneuve, Konstitution des Nitrokampfers 6 Prof. Merget, Nachweis von Quecksilber in tierischen Se- kretionen 6 | 15 E. 15 Ro | Carles, Die ätzende Wirkung der Carbolsäure Léger, Gefährlichkeit bleihaltiger Zinndeckel bert Glenk, Populus tremuloides ank. X. Moerk, Beitrag zur Kenntnis des Olivenöles  | 616<br>617 |
| C. Bü   | chers       | chau.   |            |
| Se  | ite         |   | Seite      |
| Gaea, Centralorgan zur Verbreitung naturwissenschaftlicher u. geographisch. Kenntnisse, herausgegeben von Dr. H. Klein  | 20 En       | otizen zur Prüfung d. Arzeneimittel, mit Berücksichtigung der Herausgabe einer neuen österr. Pharmakopöe, von Alois Kremel, Beamter der k. k. Hof-Apotheke in Wien. mil Erlenmeyer's Lehrbuch der organischen Chemie, 8. Liefer. Redig. v. Dr. Otto Hecht, Professor am Realgymnasium in Würzburg | 623        |

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2-3 Bogen 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 36.

Alle Beiträge für das "Archiv" sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstraße No. 3/4, einzusenden.

### Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des "Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

### Bach & Riedel,

BERLIN S., Alexandrinenstr. 57.

## Emaille schmelzerei u. Schriftmalerei. FABRIK und LAGER

pharmaceut., chemischer, physikalischer Apparate, Geräthschaften u. Gefässe.

Vollständige Einrichtungen für Apotheken u. Laboratorien. Ergänzung einzelner Standgefässe nach Muster. [1]

Medicinglas in sauberer Arbeit.

Reelle Bedienung. - Solide Preise.

## ARCHIV DER PHARMACIE.

27. Band, 13. Heft.

### A. Originalmitteilungen.

#### Über die Meerzwiebel.

Von C. Hartwich.

Der immer geringer werdenden Anzahl von Drogen, die der stets wachsenden Tendenz der neueren Medizin, an Stelle der rohen pflanzlichen Arzeneimittel mit ihrem sowohl nach Zeit und Ort der Einsammlung wie auch der weiteren Behandlung wechselnden Gehalt an wirksamen Stoffen genau charakterisierte chemische Individuen zu setzen, Widerstand geleistet haben, gehört die Meerzwiebel an. Ist ihre Verwendung auch keine sonderlich ausgedehnte, so kann man doch wohl sagen, daß ihr Platz im Arzeneischatz noch auf lange hinaus gesichert ist, und sie verdient deshalb auch hin und wieder eine Aufmerksamkeit, die über das rein Praktische hinausgeht.

Zu ihren vornehmsten Bestandteilen gehört der Schleim, den sie in reichlicher Menge enthält, wenn es auch nicht gerade der Stoff ist um dessentwillen sie medizinisch verwandt wird. Ein besonderes Interesse gewinnt der Schleim der Scilla durch den Umstand, dass er in zwei verschiedenen Formen vorkommt, einmal als großer Tropfen, die Zellen des Parenchyms ganz oder fast ganz erfüllend, das andere Mal als Umhüllung von Raphidenbündeln aus Kalkoxalat. Im ersteren Falle füllt der Schleim, wie gesagt, die meisten Zellen des Parenchyms aus, neben ihm sind dann nur geringe Reste des Protoplasmas und oft der Zellkern zu erkennen. Eine Schichtung, wie sie sonst beobachtet wird, z. B. in den Schleimzellen der Altheewurzel, oder feine, den Schleim durchsetzende Protoplasmastränge, wie sie nach Meyer¹ in den Schleimzellen der Orchideenknollen vorkommen sollen, sind nicht vorhanden. Behandelt man Schnitte durch die Meerzwiebel mit Kupfer-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Meyer, Archiv d. Pharm. 1886, Bd. 24, p. 328. Arch. d. Pharm. XXVII. Bds. 13. Heft.

sulfat und Ätzkali in der von Meyer angegebenen Weise, so nimmt der Schleim eine blaue Farbe an und der aus angeschnittenen Zellen berausgequollene Schleim zeigt eine eigentümliche Struktur, insofern er wie von feinen Kanälen durchsetzt erscheint. Dieselbe eigentümliche Struktur bemerkt man bei gleicher Behandlung in den Schleimzellen der Orchideenknollen, wo Meyer zuerst darauf aufmerksam gemacht hat. Für Meyer (l. c.) ist dies eine derjenigen Erscheinungen, die gegen die Einfachheit des Baues der Schleimmasse sprechen, und weiter findet er dann die Schleimmasse in den unverletzten Zellen von feinen Vacuolenreihen durchzogen, die von der Peripherie der Zelle nach dem Centrum laufen. Nach ihm hat die Zelle an der Zellwand einen Belag von Protoplasma, von dem aus feine Fäden (die Vacuolenreihen im Schleim) durch den Schleim nach dem Centrum gehen. Da, wie oben gesagt, der Schleim der Scilla bei Behandlung mit Kupfersulfat und Ätzkali denselben Anblick gewährt, wie der der Orchideenknollen, so war zu vermuten, daß er sich auch im übrigen gleich verhalten würde. Trotzdem ich nun aber bei der Scilla genau darauf geachtet habe, so habe ich die Vacuolenreihen nicht auffinden können. Der Schleim erscheint, wenn man Schnitte in Jodtinktur legt und dann in Glycerin untersucht, von außen etwas uneben, wie schaumig, was darin seinen Grund haben mag, daß es sich gegen das Protoplasma nicht scharf abgrenzt.

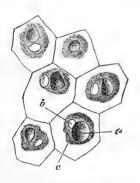


Fig. 1. Querschnitt durch das innerste Blatt. a Schleim, b Zellkern, c Protoplasma, (Behandlung mit Corallin-Soda, dann in Glycerin.)

Die Entstehung des Schleimes bei Seilla ist an Schnitten durch die innersten Blätter leicht zu beobachten, wenn man die Schnitte mit Corallin-Soda¹ behandelt (Fig. 1). Man sieht dann deutlich einen rotgefärbten Schleimtropfen neben dem Zellkern, wie bei Orchis. Der Schleim entsteht also im Zelleninhalt. Stärke ist in den Zellen nicht nachzuweisen. Allmählich vergrößert sich dann der Tropfen und nimmt endlich fast das ganze Lumen der Zelle ein, indem er den Zellkern und das Protoplasma an die Wand drückt.

Von den bisher besprochenen Schleimzellen verschieden sind diejenigen, in

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Szyszylowicz, Botan. Centralbl. Bd. XII, p. 138.

denen der Schleim als Umhüllung eines Raphidenbündels von Kalkoxalat dient. Dieses Vorkommen ist kein seltenes, da ja überall, wo man

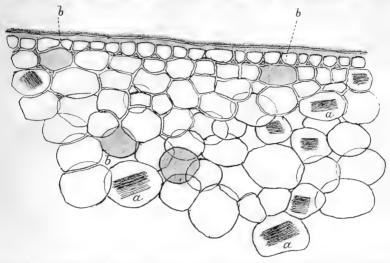


Fig. 2. Querschnitt durch die äufsere Partie eines Blattes von Bulbus Scillae mit Raphiden- (a) und Farbstoffzellen (b).

darauf geachtet hat, die Raphiden in einer Schleimhülle stecken. Trotzdem glaube ich speciell darauf eingehen zu sollen, da sich bei genauerer Untersuchung einige Eigentümlichkeiten ergeben haben, die aber wahrscheinlich nicht der Meerzwiebel allein zukommen dürften.

Die Zellen, welche Raphiden enthalten, sind von sehr verschiedener Größe; während die meisten die benachbarten Parenchymzellen gar nicht oder wenig an Größe übertreffen (Fig. 2), trifft man andere, die 5-

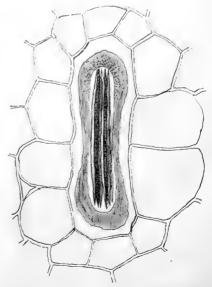


Fig. 3. Raphidenzelle nach Behandlung mit Jodtinktur und Glycerin.

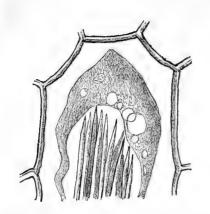


Fig. 4. Teil einer Raphidenzelle nach Behandlung mit Jodtinktur und Glycerin, um die schaumige Beschaffenheit des Schleimes zu zeigen.

bis 8 mal größer sind (Fig. 3). Dieser Größe der Zellen entspricht auch die der Raphiden. Die kleineren Raphidenzellen sind gegen die Epidermis besonders gehäuft. Der Schleim füllt die Zellen meist ganz aus. dringt aber nicht zwischen die Raphiden, sondern umgibt sie wie ein Sack (Fig. 3, 4, 5). Das wird besonders deutlich, wenn man Schnitte längere Zeit in Jodtinktur oder Jodglycerin legt und dann untersucht. Dabei bemerkt man auch, dass der Schleim nicht homogen ist, sondern gegen

die Innenwand des Sackes hin deutlich schaumig erscheint (Fig. 4). Von Vacuolenreihen, wie sie oben besprochen sind, ist auch hier nichts zu sehen. Im Innern des Sackes liegt dann das Raphidenbündel. Ur-

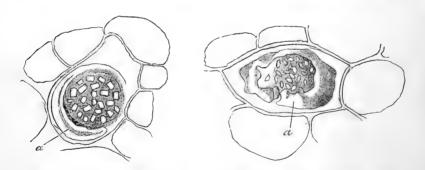


Fig. 5. Querschnitte durch Raphidenzellen, nach Behandlung mit Jodtinktur und Glycerin.

a Schleimbülle.

sprünglich hat sich aber jedenfalls der Schleim unmittelbar um die Raphiden abgeschieden, wie die Betrachtung junger Zustände der Schleimzellen lehrt (Fig. 6).

Der Querschnitt der Raphiden, den man bei in Alkohol gehärtetem Material leicht erhält, ist meist ein Rechteck, hin und wieder rundlich oder oval, an beiden Enden des Querschnitts zugespitzt (Fig. 5). Die Raphiden sind zuweilen an den Spitzen umgebogen, als wären sie im Wachstum an die Zellwand gestofsen und wären dann ausgewichen.

Die Entstehung des Raphidenschleims habe ich nicht so gut beobachten können wie in den beschriebenen Zellen, aber immerhin die



Fig. 6. Junge Raphidenzelle. Der Schleim hat das Protoplasma an die Zellwand gedrückt.

a Zellkern.

Überzeugung gewonnen, daß er sich, wie dies Frank für Orchis beschreibt, ebenso aus dem Zellinhalt ausscheidet und das Protoplasma allmälich an die Wand drückt. Doch ist hervorzuheben, daß bei dem jüngsten Zustand, den ich auffand, deutlich 2 Schleimtropfen zu beiden Seiten des Raphidenbündels vorhanden waren, die dann wohl wachsen, zusammenfließen und das Bündel ganz überziehen (Fig. 7, 6).



Fig. 7. Junge Raphidenzelle. Der Schleim entsteht in 2 Tropfen zu beid. Seiten des Bündels.

Flückiger<sup>1</sup> fand in den Schleimklumpen, die sich nach Behandlung mit Alkohol zusammenziehen, dunkle, das Licht doppelt brechende Körnchen, die in Wasser unlöslich sind. Etwas weiter spricht er dann die Ansicht aus, daß also die nadelförmigen Raphiden im Schoße plasmatischen Zellinhalts entstehen. Ich habe geglaubt, das so verstehen zu sollen, daß die Körnchen die ersten Anfänge der Raphiden sind. Ich habe Körnchen auch gesehen, indessen färbten sie sich mit Jod braun bis gelb, sie schienen mir Bestandteile des Plasmas zu sein; von dem Vorkommen doppelt brechender Körnchen habe ich wegen Mangel einer Polarisationsvorrichtung mich nicht überzeugen können, jedenfalls ist aber nach Flückiger's Beobachtung ein Zweifel an ihrem Vorkommen aus-Dagegen entstehen die Raphiden nicht aus ihnen und nicht geschlossen. im Schleim, sondern die Raphiden sind vor dem Schleim vorhanden. Man kann sich davon an Schnitten durch die innersten Blätter leicht überzeugen, wo man häufig Zellen mit Raphidenbündeln findet, in denen noch kein Schleim vorhanden ist. Wie derselbe sich dann um das Bündel abscheidet, ist oben angegeben.

Endlich sei noch erwähnt, daß die Membran der Raphidenzellen nicht verkorkt ist.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Pharmakognosie, 2. Aufl., p. 584, 585.

Der Schleim der Raphidenzellen ist mit dem des Parenchyms nicht durchaus identisch, wie die folgende kleine Tabelle über die mit beiden erhaltenen Reaktionen zeigt:

| Reagentien            | Hanstein's<br>Anilin-<br>gemisch | Rosol-<br>säure mit<br>kohlens.<br>Natron      | Kupfer-<br>sulfat mit<br>Ätzkali       | Jod und<br>Schwefel-<br>säure | Jod und<br>Jod-<br>kalium    | Kongorot <sup>1</sup> in wässe- riger Lösung |
|-----------------------|----------------------------------|--|--|-------------------------------|------------------------------|--|
| Raphiden-<br>schleim  | rötlich                          | orangerot,<br>in kaltem<br>Alkohol<br>entfärbt | blau                                   | rötlich                       | dunkel-<br>gelb bis<br>braun | orange                                       |
| Parenchym-<br>schleim | violett                          | karminrot,<br>in kaltem<br>Alkohol<br>entfärbt | heller<br>gefärbt,<br>mehr<br>grünlich | rötlich                       | heller<br>gelb               | orange                                       |

Fügen wir nun noch hinzu, daß der Schleim der Scilla in Wasser mächtig quillt und mit Salpetersäure Oxalsäure gibt, so haben wir die Eigenschaften des Schleimes aufgeführt. Da, wie in der Tabelle angegeben, der mit Rosolsäure und kohlensaurem Natron gefärbte Schleim sich mit Alkohol wieder entfärbt, so würde er nach Szyszylowicz (l. c.) zu den Celluloseschleimen zu rechnen sein, wogegen er sich nach Tschirch2 als "echter Schleim" charakterisiert. Wenn man die Gruppierungen der Pflanzenschleime und ihnen verwandter Körper bei den verschiedenen Autoren (z. B. Sachfse, die Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlehydrate und Proteinverbindungen, Behrens, Hilfsbuch, Tschirch) vergleicht, so findet man, dass die häufig gleich benannten Abteilungen sich nicht decken, und es genügt daher nicht, nur zu sagen, dass ein Schleim ein Celluloseschleim oder dergl. sei, sondern es ist nötig, eine genauere Charakteristik desselben beizufügen, oder wenigstens den Autor, dessen Einteilung man sich anschließt, anzuführen. Offenbar hat hier Tschirch den richtigen Weg betreten, indem er die Entwickelung des Schleimes in den Vordergrund rückt und seine chemischen Eigenschaften in zweiter Linie heranzieht.

Neben den Schleimzellen der Scilla verdienen die Farbstoffzellen noch einige Bemerkungen. Nach ihrem Vorkommen oder Fehlen unterscheidet man 2 Formen der Meerzwiebel, eine rote und eine weiße. Sie sind einzeln oder zu kleinen Gruppen vereinigt, durch das Parenchym

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Heinricher, Zeitschr. f. wissenschaftl. Mikroskopie, 1888.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie I, p. 204.

zerstreut, in besonders großer Menge finden sie sich gegen die Epidermis (Fig. 2). Der Inhalt ist schmutzig rot, feinkörnig. Einige Reaktionen, die man mit dem Inhalte dieser Zellen erhält, sind bemerkenswert. Sie bleiben mit Hanstein's Anilingemisch rot, werden mit nicht saurem Eisenchlorid schwarzgrün, mit demselben, aber nicht frisch bereiteten und infolgedessen sauer reagierenden, Reagens werden sie intensiver rot, dann braun und mit Kalilauge erst blau, dann grün, endlich gelb. Flückiger (l. c.) bezeichnet die Färbung mit Kalilauge als gelb; da der Verlauf der Reaktion ein ziemlich schneller ist, ist nicht ausgeschlossen, daß ihm die ersten Stadien derselben entgangen sind.

Farbstoffzellen mit ähnlich oder genau gleich reagierendem Inhalt kommen in Drogen nicht selten vor, ich habe sie verschiedentlich nachweisen können (diese Zeitschr. 25 Bd. 1887). Man kann diese Farbstoffe mit Ausnahme des Juglon, welches ich ausscheiden möchte, dem Anthokyan Marquardt's (Kyanin von Fremy und Cloëz) anreihen. Das Anthokvan ist in den Blüten meist blau und nur beim Vorwalten saurer Reaktion rot. Mit Alkalien nimmt es eine blaue Färbung an, die meist durch grün in gelb übergeht, zuweilen tritt eine Entfärbung ein, ehe das Gelb erreicht wird. 1. Nach Wiesner 2 hat dieser Farbenwechsel seinen Grund darin, dass die blaue Färbung dem Anthokyan zukommt, daß aber mit demselben zugleich ein Gerbstoff vorkommt, der sich mit Alkalien (etwas später wie das Anthokyan) gelb färbt und dadurch die grüne (Misch-) Farbe bedingt. Dem gegenüber weisen Naegeli und Schwendner nach, dass der Wechsel der Färbung auch auftreten kann ohne Beteiligung eines Gerbstoffes, daß er also eine Eigenschaft des Anthokvans ist. Diese Ansicht ist dann durch die neueren Untersuchungen von Schnetzler4 und Hassach bestätigt, besonders letzterer betont ausdrücklich, dass er in manchen Fällen den Farbenwechsel unter dem Einfluss von Alkalien eintreten sah, ohne daß es ihm gelang, zugleich Gerbstoff nachzuweisen. Hiermit stimmen auch meine Erfahrungen genau überein,6 da es mir nur bei einigen

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Sachfse, Die Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlehydrate und Proteïnsubstanzen, p. 74.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Botan. Ztg. 1862, p. 389.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Das Mikroskop, pag. 499.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Botan. Centralbl. 1880, p. 682.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Botan. Centralbl. 1886, Bd. XXVIII, p. 277.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Archiv d. Pharm. 1887, Pigmentzellen des Kakao.

Kakaosorten gelang, neben dem Pigment Gerbstoff nachzuweisen. Es ist meiner Überzeugung nach ein Zweifel so gut wie ausgeschlossen, daß der Farbenwechsel durch eine Beimengung von Gerbsäure zum Anthokyan nicht bedingt wird, eher dürfte derselbe in einer raschen Oxydation seine Ursache haben.

Dagegen ist es aber auf der anderen Seite sicher und wird von allen Beobachtern betont, daß in den meisten Fällen Gerbstoff vorhanden ist, und wahrscheinlich hat hier schon Wigand¹ das Richtige getroffen, indem er annahm, daß das Chromogen (Kyanogen), aus dem sich der Farbstoff bildet, ein Gerbstoff ist, aus dem sich das Anthokyan bildet. So fand ich, daß die kleinen Pigmentzellen im Porto Cabello-Kakao sich mit Eisenchlorid schwarz und mit Mineralsäuren schwach rot, aber mit Kalilauge nicht blau färbten, während die größeren Pigmentzellen diese blaue Farbe bereits, wenn auch nur schwach, geben. Ferner ist hier auf die Beobachtung von Flückiger hinzuweisen, der die eigentümlichen Schläuche im Fruchtfleisch von Ceratonia in jungen Früchten mit Eisensalzen starke Gerbstoffreaktion, in reifen nur schwache Reaktion geben sah.

Es ist noch auf einen Punkt hinzuweisen: Es wird meist angenommen, daß sich das Anthokyan nur unter dem Einflusse des Lichtes bilde, und einen vortrefflichen Beweis liefern die Untersuchungen Zopf's,2 welcher fand, dass alle dem Licht entzogenen Teile in ihren Gerbstoff- und Anthokyanbehältern farblosen oder gelbgefärbten Inhalt haben, daß derselbe aber an allen dem Sonnenlicht ausgesetzten Teilen rot gefärbt ist. Dagegen fand er denn freilich, daß z.B. bei Parietaria diffusa die Bildung des roten Anthokyans auch in stets dem Licht entzogenen Organen vor sich geht. Er folgert dann aus anderen Beobachtungen, daß die Bildung des roten Anthokyans nicht auf einem Oxydationsprozesse beruhe, sondern einfach unter dem Einfluss einer Säure vor sich gehe. Auch für Bulbus Scillae und die meisten Kakaosorten wird man sich dieser Ansicht anzuschließen haben, da hier der Farbstoff sich ebenfalls in dem Lichte entzogenen Teilen der Pflanze bildet, wogegen es beispielsweise bei den Schläuchen von Ceratonia und Phönix zu einer Entwickelung des Pigments nicht kommt. - Wie schon andere, z. B.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Botan, Zeit. 1862, p. 121.

 $<sup>^2</sup>$ Über die Gerbstoff- und Anthokyanbehälter der Fumariace<br/>en etc., Bibliotheca botanica Heft II, 1886.

Zopf, hervorgehoben haben, sind die als Anthokyan bezeichneten Stoffe nicht alle identisch, sondern es lassen sich beim genaueren Eingehen auf die Sache eine Menge Unterschiede auffinden: so gehen die Schläuche von Ceratonia nicht von Blau in Grün über, sondern sie werden allmählich rot. Immerhin aber haben alle diese eigentümlichen Stoffe soviel des Gemeinsamen, daß man sie mit dem Anthokyan zusammenstellen kann.

Zum Schluss seien noch einige anatomische Eigentümlichkeiten besprochen, die mir im Laufe der Untersuchung auffielen. Im Parenchym der Zwiebelschalen, besonders gegen die Außenseite hin, sind häufig tangential verlaufende Partien von Parenchymzellen obliteriert (Fig. 8).

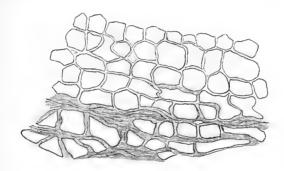


Fig. 8. Gruppe obliterirter Zellen.

Mehrere solcher Partien anastomosieren oft unter einander, so daß ein Bild entsteht, wie es die obliterierten Siebstränge mancher Rinden, "Wigand's Keratenchym" oder das zusammengefallene Gewebe im Rhabarber¹ darbietet. Vielleicht sind das Zellen, in denen es nicht zu einer Bildung von Schleim gekommen ist und die durch den Turgor des umliegenden Gewebes zusammengepreßt sind.

Der zweite Fall ist interessanter. Die Meerzwiebel bietet eine ausgezeichnete Gelegenheit, die Bildung von Wundkork zu beobachten. Wenn man eine Zwiebel zum Zwecke der Untersuchung mehrfach zerschneidet und so längere Zeit aufbewahrt, wobei man sie aber vor zu starkem Austrocknen schützen muß, so bildet sich auf den Schnittflächen bald Wundkork. Diese Korkbildung erstreckt sich aber noch weiter. Man beobachtet nämlich auf solchen Schnittflächen zahlreiche

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vogl, Anatom. Atlas, Taf. 54, Fig. 1x.

Gefäßbündel, die nach einiger Zeit eine braune Farbe annehmen. Untersucht man sie auf Quer- und Längsschnitten unter dem Mikroskop, so sieht man, daß sie mit einem Mantel von Korkzellen umgeben sind, dessen Entstehungsort das das Gefäßbündel umgebende Parenchym ist. In den meisten Fällen umschließt der Korkmantel das ganze Bündel

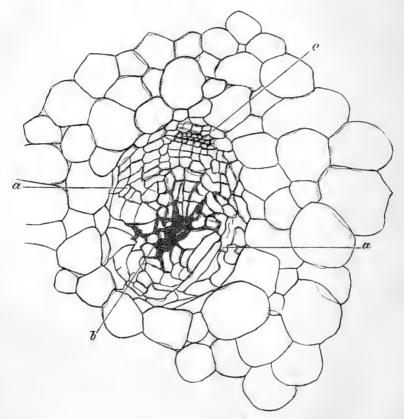


Fig. 9. Gefässbündel mit Korkmantel. a Korkzellen, b Gefäse, c nicht vom Korkmantel umgebener Siebteil.

(Fig. 10), nur bei zwei Bündeln, von einer großen Anzahl untersuchter, lag der Siebteil außerhalb des Korkmantels (Fig. 9), und allem Anscheine nach entsteht in solchen Fällen der Kork an dieser Stelle zwischen Sieb- und Gefäßteil aus wenigen Parenchymzellen, die die Gefäße vom Siebteil trennen (vergl. Fig. 11). Die dünnwandigen Ele-

mente des Bündels sind innerhalb des Korkmantels bis zur Unkenntlichkeit zusammengepreßt und die Gefäße meist mit einer braunen Masse (Wundgummi?) ausgefüllt. Vielleicht genügt also hier der

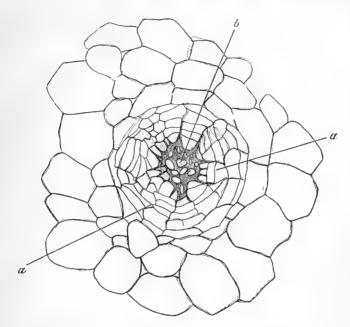


Fig. 10. Gefäsbundel mit Korkmantel.

a Korkzellen, b Gefäse.

Pflanze der gewöhnliche Verschluß mit Gummi nicht, sondern auch das Parenchym schließt sich gegen das durchschnittene Bündel durch den Korkmantel ab. Denselben Korkmantel um Gefäßbündel habe ich bei der Altheewurzel beobachtet und ist er hier auch schon früher von Lanessan¹ gesehen und abgebildet. Die Meerzwiebel und die Altheewurzel sind beide besonders saftreich. Bei der letzteren scheinen sich nur verhältnismäßig weit nach innen liegende Bündel mit diesem Mantel zu umgeben.

Im vorstehenden ist angenommen, dass der Korkmantel sich erst infolge des Zerschneidens der Meerzwiebel bildet. Jedenfalls sind mir

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Histoire des drogues d'origine végétale par Flückiger et Hanbury. Traduite par de Lanessan. Tome premier, p. 180, Fig. 58, 59.

diese braun gefärbten Bündel erst aufgefallen, nachdem ich von einer und derselben Meerzwiebel schon mehrere Wochen hindurch Präparate entnommen hatte, und ich kann mir kaum denken, daß ich sie vorher

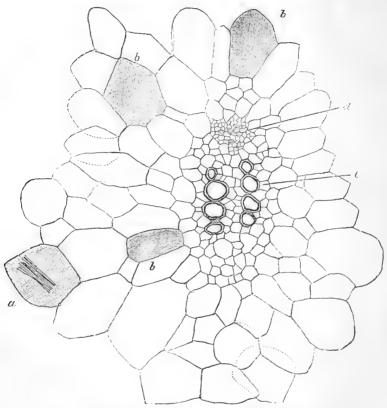


Fig. 11. Größeres Gefäßbündel.
α Raphidenzelle, b Farbstoffzellen, c Gefäßsteil, d Siebteil.

sollte übersehen haben. Trotzdem werde ich den Gegenstand recht bald wieder aufnehmen und eingehender untersuchen, als es bisher mit sehr beschränktem Material geschehen konnte.

# Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.

## Über Quecksilberoxychloride.

Von K. Thümmel-Breslau.

Nachdem ich in einer früheren Arbeit die Bildung von Quecksilberoxychloriden und -Bromiden hauptsächlich durch Einwirkung von Alkalicarbonat und -Bicarbonat auf Quecksilberchlorid kennen zu lernen suchte, <sup>1</sup> lag es nahe, denselben Gegenstand in anderer Richtung, die Bildung der Oxychloride durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Quecksilberchlorid, zu verfolgen, wie dies bereits früher von Roucher geschehen ist. <sup>2</sup>

Durch verschiedenartiges Behandeln von rotem, auf trockenem Wege dargestelltem (im Gegensatz zu gelbem, durch Fällung erhaltenem) Quecksilberoxyd mit wässeriger Quecksilberchloridlösung stellte Roucher folgende Oxychloride dar:

- 1. halbbasisches Oxychlorid = HgO . 2HgCl<sub>2</sub>,<sup>3</sup>
- 2. zweibasisches Oxychlorid = 2HgO . HgCl<sub>2</sub>,
- 3. vierbasisches Oxychlorid =  $4 \mathrm{HgO} \cdot \mathrm{HgCl}_2$ ,
- 4. fünfbasisches Oxychlorid =  $5 \mathrm{HgO} \cdot \mathrm{HgCl}_2$ ,
- 5. sechsbasisches Oxychlorid = 6HgO . HgCl<sub>2</sub>,
- 6. sechs basisches Oxychloridhydrat = 6HgO . HgCl<sub>2</sub> . H<sub>2</sub>O.

Roucher hebt hervor, daß die Erscheinungen, welche bei der Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Quecksilberoxyd beobachtet werden, abhängig sind von der Temperatur, der Art des Lösungsmittels und der mechanischen Wirkung (Reibung); allein da hierbei noch eine chemische Wirkung im Spiele ist, so gewinnen wir über die Bildung der Oxychloride auf diesem Wege einen Überblick, gleichsam eine Erklärung der farbenreichen Erscheinungen, wenn wir zunächst die Eigenschaften des Quecksilbertrioxychlorids (= 3HgO.HgCl<sub>2</sub>) betrachten.

Ich habe bereits früher (Archiv, p. 928 u. a. St.) hervorgehoben, daß Di- und Tetraoxychloride durch Zersetzung von Trioxychlorid entstehen, die Bildung der beiden erstgenannten nach der des Trioxy-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Archiv d. Pharm. 23. Bd., 1885, p. 918 (in Citaten: Archiv, p. . . .).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Journ. f. prakt. Chemie 49. Bd., 1850, p. 363 (in Citaten: Journ., p. . . .).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Comptes Rendus XIX., 1844, p. 773.

chlorids stattfindet. Es wurde bemerkt, dass sich diese Erscheinung mit voller Sicherheit durch Farbe und Krystallform der verschiedenen Oxychloride erkennen und verfolgen lasse. Bei der Zersetzung von Quecksilberchlorid durch Alkalibicarbonate entsteht zunächst gelbes Trioxychlorid, dann je nachdem rotes Dioxychlorid oder braunrotes Tetraoxychlorid. Bei der Einwirkung von rotem oder gelbem Quecksilberoxyd auf Chloridlösung haben die resultierenden Tri- und Tetraoxychloride ebenfalls gelbe und braunrote Farbe, dagegen entsteht hier niemals rotes, sondern schwarzes (Thaulow's) Dioxychlorid (Archiv, p. 922), das beim Reiben eine dunkle rotbraune Farbe annimmt.

Das aus rotem Quecksilberoxyd dargestellte Trioxychlorid ist dem aus gelbem (gefälltem) Oxyd erhaltenen (Archiv, p. 921) fast gleich, insofern als es nur eine etwas mehr rötlich-gelbe Farbe und derbere Struktur besitzt, während das zweite rein gelb aussieht und in mikroskopisch kleineren Krystallen auftritt. Beide aber sind gleich lichtempfindlich, werden trocken erhitzt schwarz und durch kochendes Wasser in schwarzes Di- und braunes krystallinisches Tetraoxychlorid zerlegt. Die gleiche Zersetzung erfolgt durch Reiben und Druck. Alle übrigen Oxychloride sind nicht in dieser Weise zersetzbar.

Roucher fast als Resultat seiner Untersuchungen zusammen (Journal p. 376):

- gelbes Quecksilberoxyd werde durch Quecksilberchloridlösung
   — gleichviel ob wässerig oder alkoholisch in Trioxychlorid übergeführt,
- 2. rotes Oxyd gebe bei überschüssigem Chlorid in alkoholischer Lösung in der Kälte und in der Wärme schwarzes Dioxychlorid, dagegen solle bei überschüssigem Oxyd das sechsfach basische Hydrat =  $6 \mathrm{HgO} \cdot \mathrm{HgCl_2} \cdot \mathrm{H_2O}$  entstehen und
- 3. bilde sich vierfach basisches Oxychlorid  $= 4 \mathrm{HgO} \cdot \mathrm{HgCl_2}$  beim Zusammenreiben von rotem Oxyd mit Chloridlösung.

Ich denke durch die nachfolgenden Versuche zu zeigen, dass die Einwirkung der beiden Substanzen unter den bezeichneten Bedingungen in vielen Fällen insofern eine andere ist, als die sich bildenden Produkte von den Angaben Roucher's abweichen. Ferner ist bei der Darstellung der Präparate außer auf Temperatur und Reibung auf die Gewichtsverhältnisse von Oxyd und Chlorid Rücksicht zu nehmen, ein Punkt, dem Roucher nicht genügend Rechnung getragen.

Wird Quecksilberoxyd mit wässeriger Quecksilberchloridlösung¹ (etwa der 2- bis 5 fachen Menge) kräftig und anhaltend zusammengeschüttelt, so treten bekanntlich folgende Erscheinungen ein: Zunächst nimmt das Oxyd eine lockere Beschaffenheit an, wird schmutzig braungelb, dann grün und schliefslich schwarz oder schwarzbzaun, je nach der Menge des Chlorids. Bei denselben Gewichtsverhältnissen von Oxyd und Chlorid ist es jedoch nicht gleich, ob man das Schütteln energisch fortsetzt oder ob man nur von Zeit zu Zeit, in Pausen, also überhaupt nur mäßig schüttelt. Genug, es ist die Reibung auf die Bildung der verschiedenen Oxychloride von wesentlichem Einfluß. War die Chloridlösung im Überschuß vorhanden, oder wurde derselben durch längere Einwirkung des Quecksilberoxyds nicht alles Quecksilber entzogen, so hält sie mehr oder minder Oxyd gelöst (vergl. Archiv S. 921).

Nimmt man auf 3 Mol. Oxyd 1 bis 2 Mol. Chlorid, schüttelt das Gemisch nur von Zeit zu Zeit mäßig (zu Anfang öfter als später), nur gerade so viel, daß ein Zusammenballen des Bodensatzes und dadurch ein Einschluß von unzersetztem Oxyd vermieden werde, so erhält man ein mehr oder weniger dunkelgrün gefärbtes, krystallinisches Oxychlorid.

Wird dagegen die zuletzt angegebene Menge Chlorid dem Oxyd nur allmählich zugegeben, anfangs etwa auf 100 Teile Oxyd 3 Teile Chlorid, dann in Zwischenräumen von 1 bis 2 Tagen mit dem Zusatz von 1 bis 2 Teilen Chlorid fortgefahren, so resultiert bei vorsichtigem, wie vorher angegebenem Schütteln ein rötlich-gelbes, krystallinisches Oxychlorid, das unter dem Mikroskop als gelbe, abgestumpfte Nadeln oder Säulen erscheint. Hier und da sind wohl einzelne wenige schwarze Krystalle von Dioxychlorid zwischengelagert. Dies zuletzt erhaltene rötlich-gelbe Oxychlorid ist Trioxychlorid = 3HgO . HgCl<sub>2</sub>, die Analyse von zwei verschiedenen Präparaten ergab:

Dagegen ist jenes dunkelgrüne Oxychlorid, das durch einmaligen Zusatz von 1 bis 2 Mol. Chlorid zu 3 Mol. Oxyd sich bildete, keine einheitliche Verbindung, sondern, wie uns das Mikroskop zeigt, ein Gemisch von gelbem Trioxychlorid mit schwarzem Dioxychlorid.

Weiterhin ist, wenn nicht besonders bemerkt, das auf trockenem Wege dargestellte, geschlemmte Oxyd und konzentrierte wässerige Chloridlösung gemeint.

Obgleich die Molekularverhältnisse von Oxyd und Chlorid bei der Darstellung des gelben Trioxychlorids so standen, daß sich Dioxychlorid bilden konnte, so geschah dies nicht, oder nur in unerheblicher Weise, weil dem entstehenden Trioxychlorid Zeit gelassen wurde, krystallinisch zu werden, und es dann die Eigenschaft besitzt, nur unter Umständen Chlorid (s. w. u.) aufzunehmen. Dagegen geschah letzteres, d. h. die Bildung von Dioxychlorid, weil Chlorid genügend vorhanden war, um das entstandene, noch nicht krystallinische Trioxychlorid in schwarzes Dioxychlorid überzuführen. Die grüne Farbe des Präparats war eine Mischfarbe aus Schwarz und Gelb. Daß die Bildung von Trioxychlorid derjenigen der übrigen Oxychloride vorangeht, hier wie beim Fällen, sehen wir bei einem späteren Versuch noch deutlicher.

Das bei der Zersetzung von Quecksilberchlorid durch Quecksilberoxyd entstehende Trioxychlorid wird, so lange es noch nicht krystallinisch geworden, je nachdem Chlorid oder Oxyd überschüssig ist, entweder durch das gleich einer Säure wirkende HgCl<sub>2</sub> in Dioxychlorid,

$$(3 \text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2)_2 + \text{HgCl}_2 = (2 \text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2)_3$$

oder durch das gleich einer Base auftretende HgO in Tetraoxychlorid,

$$3 \text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2 + \text{HgO} = 4 \text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$$

übergeführt.

In einem grünen Oxychlorid, dem Gemisch von Tri- und Dioxychlorid, sieht das bewaffnete Auge neben den gelben Nadeln des Trioxychlorids und den schwarzen Tafeln des Dioxychlorids mehrfach Drusen oder einzelne Krystalle, die grün oder grüngelb sind, weil bei der Bildung derselben Zersetzung des Trioxychlorids und Krystallisation neben- und durcheinander liefen.

Bekanntlich entzieht Quecksilberoxyd einer Quecksilberchloridlösung das Quecksilber quantitativ, einer wässerigen rascher als einer alkoholischen. Untersucht man die Lösung nach einiger Zeit, so findet man nur noch eine Spur Chlor in derselben. Die Einwirkung ist besonders lebhaft, wenn frisch gefälltes gelbes Oxyd in Anwendung kommt (Archiv S. 919 u. f.), bei rotem, geschlemmtem Oxyd ist sie eine langsamere. Man sollte meinen, daß die mehr oder weniger feine Verteilung des Quecksilberoxyds die Ursache dieser Erscheinung sei. Allein dies ist wohl allein nicht zutreffend. Denn nimmt man ganz besonders sorgfältig geschlemmtes rotes Oxyd, so ist die Wechselwirkung bei diesem eine weniger rasche, als wenn dasselbe Präparat von geringerer Feinheit genommen war. Wahrscheinlich spielt hierbei die mehr oder minder starke Reibung der Partikelchen eine Rolle.

Wenn man Quecksilberoxychloride auf dem eingeschlagenen Wege darzustellen versucht, so liegt die Möglichkeit vor, daß einzelne Teile des Oxyds unzersetzt geblieben und sich dem Präparat beigemischt haben. Bei weniger Übung übersieht man unzersetztes Oxyd unter dem Mikroskop. Um zu untersuchen, ob sämtliches Oxyd zersetzt sei, ist es daher ratsam, die dargestellten Oxychloride außerdem mit Oxalsäurelösung zu behandeln, wodurch sie sämtlich in weißes Oxalat übergeführt werden, während unzersetztes rotes Oxyd sich auf dem Boden des Reagenzglases absetzt.

Übergießt man Quecksilberoxyd mit konzentrierter Quecksilberchloridlösung (etwa in dem molekularen Verhältnis von 15 HgO: 1 HgClo), am besten in einem schmalen, cylindrischen Gefäß, schüttelt gleich danach durch einige kräftige Schläge zur Verteilung des schweren Pulvers um und lässt dann das Ganze ruhig ohne jede weitere Bewegung im zerstreuten Lichte stehen, so beobachtet man im Verlauf einiger Wochen und Monate folgende Erscheinungen: Auf der Oberfläche des Oxyds lagert eine dünne gelbe Schicht von krystallisiertem Trioxychlorid, 1 nach diesem folgt schichtenweise schwarzes Dioxychlorid und ebenfalls krystallisiertes braunes Tetraoxychlorid, das, je weiter nach unten, sich in prächtig glänzenden Blättern abgelagert hat, die nach dem Trocknen käuflichem Jod nicht unähnlich sind.<sup>2</sup> Unter dem Mikroskop sieht man die braunen Tafeln des Tetraoxychlorids hier und dort mit einzelnen schwarzen Krystallen von Dioxychlorid gemischt. Roucher hat das zu unterst liegende braune Oxychlorid untersucht (dasselbe läst sich wegen seiner kompakten Beschaffenheit ganz leidlich von dem unteren Oxyd und dem überlagerten Oxychlorid trennen) und gefunden. daß es fünffach basisches Oxychlorid = 5 HgO . HgCl2 sei, doch ist derselbe nicht sicher, ob das untersuchte Oxychlorid nicht ein Gemisch von 6 HgO. HgCl2 (s. w. u.) und von 4 HgO. HgCl2 wäre. Die Analyse eines in der angegebenen Weise dargestellten Präparats (die Chlorid-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Diese Wahrnehmung ist Roucher (Journ. f. prakt. Chemie p. 371) entgangen, derselbe spricht bei dem betreffenden Versuch von einer "oberen Oxydschicht". Roucher kennt überhaupt kein Trioxychlorid durch Zersetzen von HgCl<sub>2</sub> in wässeriger Lösung mit rotem HgO (s. o.).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Roucher beobachtete unter diesem Oxychlorid noch eine "vierte,

lösung hatte 6 Monate über dem Oxyd gestanden) ergab aus 1,0280 Substanz 1,0503 HgS, 0,2444 AgCl und bei der Wiederholung aus 0,9948 Substanz 1,0163 HgS, 0,2349 AgCl. Mithin war das Präparat ein chlorarmes Tetraoxychlorid = 4,3 HgO. HgCl<sub>2</sub>, wie man es ebenfalls krystallisiert aus Quecksilbermonoxychlorid - Alkalibicarbonatlösungen durch Erhitzen erhält (vergl. Archiv p. 936). Das untersuchte Präparat ging übrigens mit Oxalsäure behandelt ganz in weißes Oxalat über.

Gießt man die erschöpfte Quecksilberchloridlösung von dem vorher erhaltenen Präparat ab und ersetzt die Lösung durch eine neue Menge konzentrierter Chloridlösung, so beginnt die Bildung der Oxychloride in derselben Reihenfolge nach unten weiter. Zunächst entsteht unter dem chlorarmen Tetraoxychlorid eine dünne Lage gelbes Trioxychlorid, dann erscheinen meist nur vereinzelte Krystalle von schwarzem Dioxychlorid, weil die Zufuhr der Chloridlösung durch die überlagernde Oxychloridschicht eine mäßige ist, weshalb sich denn auch jetzt hauptsächlich nur Tetraoxychlorid unter dem gelben Trioxychlorid bildet.

Wird derselbe Versuch statt mit konzentrierter mit verdünnter Quecksilberchloridlösung (1:100) eingeleitet, so bildet sich größtenteils nur gelbes Trioxychlorid, das von einzelnen großen Krystallen des schwarzen Dioxychlorids durchsetzt ist.

Diese beiden Versuche werden in ihren Erscheinungen vielleicht am besten das vorher über die Bildung der Oxychloride Gesagte belegen.

Schwarzes Dioxychlorid bildet sich sowohl durch Zerfall von Trioxychlorid an sich, als auch durch Einwirkung von Quecksilber-chlorid auf Trioxychlorid¹ im Entstehungsmoment.

Roucher gibt an, daß man zur Darstellung von  $2\,\mathrm{HgO}$ .  $\mathrm{HgCl_2}$  etwa gleiche Gewichtsteile Oxyd und Chlorid (in Lösung) zusammenbringen solle (Journal p. 364). Abgesehen davon, daß man bei diesem Verhältnis ohne zeitweise lebhaftes Schütteln stets kleine Mengen Trioxychlorid beigemischt erhält, geht die Bildung auch bei Anwendung von weniger Chlorid glatt vor sich — allerdings muß anhaltend geschüttelt werden. Präparate aus 100 Teilen Oxyd mit 75 Teilen, ja selbst mit nur 65 Teilen Chlorid in der bezeichneten Weise dargestellt, bestanden

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Aus gefälltem, gelbem Oxyd dargestelltes Trioxychlorid geht durch Maceration mit Chloridlösung allmählich in Dioxychlorid über (s. w. u.).

nur aus schwarzem Dioxychlorid und gingen mit Oxalsäure behandelt ganz in weißes Mercurioxalat über (1,3462 Substanz gaben 1,3327 HgS und 0,5405 AgCl, ebenso 1,0654 eines anderen Präparats 1,0548 HgS und 0,4288 AgCl).

Das hiernach dargestellte Dioxychlorid ist dem Thaulow'schen Präparat (Journal p. 364 und Archiv p. 922), welches durch Erhitzen von Oxyd mit Chloridlösung dargestellt wird, völlig gleich. Alkoholische Quecksilberchloridlösungen geben mit Quecksilberoxyd, wie bereits Roucher bemerkt (Journal p. 374), stets mehr oder weniger schwarzes Dioxychlorid, ganz gleich, ob die Komponenten in der Kälte oder in der Wärme zusammentreffen. Dasselbe Verhalten zeigt krystallisiertes gelbes Trioxychlorid, wenn auch erheblich langamer.

Zur Darstellung von vierbasischem chlorquecksilbersauren Quecksilberoxyd (4HgO.HgCl2) lässt Roucher (Journal p. 368) 10 Teile Oxyd mit 60 bis 80 Teilen Quecksilberchloridlösung (3,8 bis 5,0 Teilen HgCl2) eine Stunde hindurch schütteln und darauf 24 Stunden stehen, worauf sich "das Oxyd in eine hellbraune Krystallmasse verwandelt hat". Der in der angegebenen Weise mehrmals wiederholte Versuch gab nach dem Schütteln ein Gemisch aus schwarzem Dioxychlorid mit gelbem Trioxychlorid und unzersetztem Oxyd, bei recht kräftigem Schütteln und 5 Teilen HgCl, mehr Dioxychlorid. Durch 24 stündiges Stehen, also bei weiterer Einwirkung des unzersetzt gebliebenen Oxyds auf die verdünnter gewordene Chloridlösung, bildeten sich dann allerdings zahlreiche Krystallblättchen von braunem Tetraoxychlorid (4HgO.HgCl2). Dass neben diesem noch chlorreichere Oxychloride sich bilden konnten, liegt nicht sowohl an den vorgeschriebenen Gewichtsverhältnissen von Oxyd zu Chlorid, als auch an der mangelhaften Zersetzung des Trioxychlorids, dessen Krystallisation durch Schütteln nicht verhindert war. 10 Teile Oxyd erfordern zur Bildung von Tetraoxychlorid 3,1 Teil Chlorid, mithin weniger HgCl2, wie Roucher angibt, und dieser Überschufs von HgCl, bewirkt das Entstehen von Dioxychlorid.

Auch durch Zusammenreiben von Quecksilberoxyd mit Quecksilberchloridlösung im Mörser, und zwar unter öfterer Erneuerung der letzteren,
läßt Roucher (Journal p. 369) Tetraoxychlorid darstellen. Ein auf
diese Weise bereitetes Präparat besaß allerdings die angegebenen äußeren
Eigenschaften, war schwarz, glanzlos (nach dem Trocknen war die
Farbe braunschwarz), allein mit bewaffnetem Auge sah man, daß es
kein einheitlicher Körper war, sondern ein Gemisch von schwarzem Di-

und braunem Tetraoxychlorid, und je lebhafter die Agitation und je öfter die Erneuerung der Chloridlösung bewirkt wurde, je dunkler, dioxydhaltiger wurde das Gemisch. Der weitere Versuch mit den dargestellten Präparaten, sowohl feuchten, wie trockenen, sie durch Mischen mit Quecksilberoxyd in "braune Blättchen zu verwandeln" (das wäre Tetraoxychlorid), gelang im Gegensatz zu Roucher's Angabe nicht. Hat aber Roucher nach der bezeichneten Darstellungsweise Tetraoxychlorid vor sich gehabt, so ist durch den Gegenversuch der Beweis zu führen, daß Tetraoxychlorid, in irgend welcher Modifikation mit Quecksilberoxyd und Wasser angerieben, sich zu braunen Blättchen verbindet. Derartige Versuche sowohl mit braunem als auch schwarzem Tetraoxychlorid (Archiv, p. 956, 957) fallen jedoch alle negativ aus. Ebenso geschieht die Zersetzung durch Quecksilberoxyd nicht bei schwarzem Dioxychlorid, auf das auch Alkalibicarbonate wirkungslos sind, ja selbst das leichter zerlegbare krystallinische Trioxychlorid aus gelbem Oxyd dargestellt, gibt mit Oxyd in der Kälte behandelt kein Tetraoxychlorid.

Die Untersuchung des durch Zusammenreiben von Quecksilberoxyd mit -Chloridlösung unter 14 maligem Erneuern der letzteren erhaltenen Präparats zeigte (1,3095 Substanz, 1,3181 HgS, 0,4192 AgCl), daß es ein durch Reiben zersetztes Trioxychlorid war, zersetzt in Diund Tetraoxychlorid, (3HgO . HgCl<sub>2</sub>)2 = 2HgO . HgCl<sub>2</sub> + 4HgO . HgCl<sub>2</sub>.

Ein oxydfreies Tetraoxychlorid aus Oxyd und Chlorid darzustellen, ist mehrfach vergeblich versucht worden, stets bleibt, will man die Bildung von anderen chlorreicheren Oxychloriden umgehen, etwas Oxyd beigemischt. Äußerlich scheinen Präparate, die man durch mäßiges Schütteln von 100 Teilen Oxyd mit 19 bis 26 Teilen Chlorid bis zur schmutziggelben Färbung des Oxyds, dann durch langsames Drehen des Gefäßes um seine Längsaxe (diese Manipulation ist öfter bis zu zwei Stunden hindurch ununterbrochen versucht worden) erhält, ganz aus den schön glänzenden, braunroten Blättchen (sechsseitige braungelbe Tafeln, Zwillinge) zu bestehen; allein das Mikroskop wie das Behandeln mit Oxalsäure zeigen, daß immer noch mehrere Oxydteilchen unzersetzt geblieben waren.

Musten wir nach dem bisherigen Gange der Untersuchung erkennen, dass die Angaben Roucher's bei Darstellung und Bildung der besprochenen drei Oxychloride aus rotem Oxyd und Chloridiösung nicht überall den Thatsachen entsprachen, so bedürfen die Angaben des genannten Autors bezüglich des "sechsbasischen chlorquecksilbersauren

Quecksilberoxyds",  $6\mathrm{HgO}$ .  $\mathrm{HgCl_2}$ , und des Hydrats,  $6\mathrm{HgO}$ .  $\mathrm{HgCl_2}$ .  $\mathrm{H_2O}$  oder  $5\mathrm{HgO}$ .  $\mathrm{Hg(OH)_2}$ .  $\mathrm{HgCl_2}$ , noch der besonderen Prüfung insofern schon, als auf nassem Wege analoge Verbindungen nicht darstellbar sind und wir Quecksilberhydroxyde nicht kennen.

Unter genauer Befolgung der Roucher'schen Angaben zur Darstellung von 6HgO. HgCl2. H2O sind zahlreiche Präparate eines (zeisig-) grünen Oxychlorids gemacht und untersucht, deren Zusammensetzung, wie ich gleich vorausschicken will, nicht mit dem übereinstimmten, was Roucher darüber angibt. Von einem Präparat, das trocken zeisiggrün gefärbt war und unter dem Mikroskop ähnliche Gebilde, wie sie Roucher beschreibt, zeigte, ergab die Analyse die Zusammensetzung  $6 \text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$  (1,4570 Substanz = 1,5157 HgS, 0,2694 AgCl). Das Präparat enthielt jedoch unzersetztes Oxyd, welches sich beim Behandeln mit Oxalsäure absetzte. Schon unter 1000 wurde es wie Trioxychlorid schwarz und gab auf 1350 weiter erhitzt kein Wasser ab, wie dies überhaupt bei keinem der bei 30° getrockneten Oxychloride geschehen Ein zweites Präparat von zeisig- bis olivengrüner Farbe erwies sich als 3HgO. HgCl<sub>2</sub> (1,8385 Substanz = 1,8554 HgS, 0,5604 AgCl) und ging ganz in weißes Mercurioxalat beim Behandeln mit Oxalsäure über. Bei diesem und auch bei dem vorigen Oxychlorid waren mit Hilfe des Mikroskops die gelben Krystalle des Trioxychlorids neben schwarzem Di-(die Mischung beider erzeugt die grüne Farbe) und braunem Tetraoxychlorid erkennbar. Wieder ein anderes Präparat (es sind nur die scheinbar am besten gelungenen untersucht) war 3,4 HgO. HgCl<sub>2</sub> (1,1656 Substanz gaben 1,1871 HgS, 0,3267 AgCl).2

Nach den gemachten Erfahrungen müssen wir Roucher's sechsbasisches chlorquecksilbersaures Oxydhydrat, 6HgO. HgCl<sub>2</sub>. H<sub>2</sub>O, als eine

Nach den gemachten Erfahrungen gibt die Methode bis auf 1 bis 1,5 Proz. zuverlässige Resultate. Über das Verhalten von Quecksilberoxyd gegen Alkalihalogenide vergl. noch Archiv p. 961. Der Verlauf der angegebenen Reaktion ist allerdings thatsächlich ein anderer, zur Auflösung des HgO sind 4 KJ erforderlich, doch werden für die titrimetrische Berechnung nur 2 KOH erfordert. Worauf sich die Reaktion stützt, bleibt zu untersuchen.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Roucher (Journal p. 380) sieht H<sub>2</sub>O an HgCl<sub>2</sub> gebunden an.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Die Analysen wurden in der Weise kontrolliert, daß die Substanz in überschüssigem Kaliumjodid gelöst, die Lösung mit Lakmus gefärbt und das Alkali mit Normalsalzsäure gemessen wurde nach der Gleichung:

 $HgO + 2KJ + H_2O = HgJ_2 + 2KOH$ .

nicht bestehende Verbindung betrachten. Es liegt die Vermutung nahe, daß das unter dieser Bezeichnung bekannte zeisiggrüne Präparat gelbes Trioxychlorid mit einer kleinen Menge schwarzen Dioxychlorids gewesen ist, wie Roucher dies aus gefälltem, gelbem Oxyd durch Erhitzen mit Chlorid erhielt (vergl. Journ. p. 372 unten).

Ebenso fielen auch die Versuche negativ aus, sechsfach basisches chlorquecksilbersaures Quecksilberoxyd, 6HgO.HgCl<sub>2</sub>, Roucher nachzuarbeiten, über dessen Darstellung letzterer etwas ungenaue Angaben macht; man ist nach seinem mikroskopischen Befund sogar zu schließen berechtigt, es seien Gemische von gelbem Tri-, braunem Tetra- und schwarzem Dioxychlorid mit Oxyd gewesen (vergl. Journ. p. 366).

Die Versuche, um 6HgO.HgCl<sub>2</sub> zu erhalten, wurden in folgender Weise angestellt: 50 Teile Quecksilberoxyd wurden mit 120 Teilen konzentrierter Quecksilberchloridlösung so lange, aber mäßig, geschüttelt, bis das Oxyd anfing eine gelbbraune Farbe anzunehmen und die überstehende Lösung nur wenig quecksilberhaltig war. Nachdem die letztere abgegossen und durch 60 Teile einer neuen Lösung ersetzt worden, wurde noch kurze Zeit geschüttelt und dann das Ganze der Ruhe überlassen. Nach 24 Stunden hatte sich ein rotbraunes, krystallinisches Oxychlorid gebildet. Nachdem die Lösung noch einige Male erneuert worden, konnte eine wesentliche Veränderung nicht bemerkt werden. Die Analyse ergab 7HgO.HgCl<sub>2</sub> (1,9784 Substanz gaben 2,0595 HgS, 0,3114 AgCl). Oxalsäure hinterließ eine kleine Menge rotes Oxyd, das auch unter dem Mikroskop bei sorgfältiger Beobachtung erkannt wurde.

Bei der Wiederholung des Versuchs wurden 50 Teile Oxyd mit 7 Teilen Chloridlösung übergossen, jetzt aber statt des vorigen 100 's das Gefäß während zwei Stunden langsam und gleichmäßig Schüttel ve gedreht, wobei das Oxyd voluminöser geworden und um seine Längsa. rgenommen hatte. Darauf blieb das Ganze eine bräunlich-gelbe Farbe aus-24 Stunden stehen, wonach eine wesentliche Veränderung nicht zu erkennen war. Das Mikroskop zeigte, daß Drusen und einzelne Krystalle von den drei oft erwähnten Oxychloriden neben unverlindertem Oxyd lagen. Die Flüssigkeit wurde du, eh eine neue (160 g) Lösung ersetzt und nachdem dann die Bewegung in der letzten Weise wieder fortgesetzt war, ging die Masse sehr rasch in rotbraune, glänzende Blättchen über - eine eigenartige Erscheinung, die an eine analoge, bereits früher beobachtete erinnert, bei der gefälltes Trioxychlorid in Tetraoxychlorid rasch überging (Archiv p. 927). Der Versuch wurde

mit demselben Erfolg wiederholt. Bei der Untersuchung zeigte sich, daß auch dies Präparat wie das vorige oxydhaltiges Tetraoxychlorid, 7,1 HgO.HgCl<sub>2</sub>, war (0,9975 Substanz gab 1,0383 HgS, 0,1575 AgCl).

Beim dritten Versuch wurden 20 Teile Oxyd mit 52 Teilen konzentrierter Chloridlösung (Molekularverhältnis 8:1) etwa 5 Minuten anhaltend geschüttelt, dann wurde in der Folge das Schütteln nur von Zeit zu Zeit unternommen, um ein Zusammenhaften von Oxydoxychloridteilchen zu verhindern. Nach 24 Stunden wurde die Flüssigkeit abgegossen und durch 50 Teile neue Lösung ersetzt und wieder geschüttelt. Jetzt wurde der Bodensatz dunkelgrün. Bei Wiederholung des Versuches, wobei die Erneuerung der Chloridlösung innerhalb der nächsten 24 Stunden mit je 25 Teilen dreimal geschah, wurde das Oxychlorid beim Schütteln fast schwarz. Trotzdem das vorige dunkelgrüne Präparat sich als 4,1 HgO. HgCl<sub>2</sub> erwies (1,1421 Substanz gaben 1,1827 HgS, 0,2630 AgCl), zeigte das Mikroskop und Oxalsäure, daß es nur ein Gemisch war von mehreren Oxychloriden mit Oxyd.

Roucher gesteht bezüglich der Darstellung des  $6\,\mathrm{HgO}\,.\,\mathrm{HgCl_2}$ , "daß es schwierig sei, genau die seltenen Umstände zu charakterisieren, unter denen man bestimmte Produkte erhält", — und füge ich dem hinzu, daß es mir nicht gelungen ist, ein einheitliches Produkt von der angegebenen Zusammensetzung darzustellen.  $^1$ 

Weiter aber ersehen wir aus den vorher angegebenen Darstellungsweisen, daß, wie eingangs bemerkt, die Bildung der verschiedenen Oxychloride nicht nur von der beim Schütteln stattfindenden Reibung, sondern auch von den Gewichtsverhältnissen, in welchen Oxyd und Chlorid zu einander standen, abhängt. Man muß daher nicht, wie Roucher es oft vorschreibt, unbestimmte, sondern bestimmte Mengen von Chlorid dem Oxyd zugeben, um bestimmte einheitliche Verbindungen zu erzielen.

Es erübrigt noch die Betrachtung von Roucher's halbbasischem chlorquecksilbersaurem Quecksilberoxyd,  $^2$  HgO.  $^2$  HgO.  $^2$  HgO.  $^2$  das ich analog den übrigen Oxychloriden Quecksilberoxydichlorid nennen werde. Roucher stellte dasselbe dar durch Behandeln einer Quecksilberchloridlösung mit Quecksilberoxyd in der Wärme, läßt nach Trennung vom schwarzen Dioxychlorid die Lösung stehen, aus der bei  $^6$ 00 ein Gemisch

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ebensowenig besteht ein Quecksilberchlorosulfid = 6 HgS . HgCl<sub>2</sub> (vergl. Goerki, Dissertation. Breslau 1888).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Comptes Rendus XIX, 1844, p. 773, und Journ. f. prakt. Chemie 1850, p. 363.

von Oxychloriden, bei 40 bis 50° sich Quecksilberchlorid mit -Oxydichlorid krystallinisch abscheiden. Das letztere soll dann durch Behandeln mit absolutem Alkohol von Quecksilberchlorid befreit werden.

Die angegebene Darstellungsweise ist jedoch nach den angestellten Versuchen eine wenig lohnende, die Ausbeute eine verhältnismäßig sehr geringe und das Präparat selbst ein mangelhaftes insofern, als es noch andere Oxychloride beigemischt enthält. Alkohol darf aber überhaupt nicht angewendet werden, weil dieser eine Zersetzung hervorbringt unter Abscheiden von rotem Dioxychlorid. Diese letzte Eigenschaft scheint Roucher später (Journ. p. 364) bekannt zu sein.

Bei früheren Versuchen über das Verhalten von Quecksilberoxyd zu Quecksilberchlorid habe ich die Darstellungsweise eines schwach gelblichen Oxychlorids (Archiv p. 923) angeführt, dessen Zusammensetzung ich damals = HgO.1,7 HgCl2 angab. Meine Angabe fußte, wie sich jetzt herausgestellt, auf einem Irrtum in der Rechnung. Denn wenn 1,7664 Substanz 1,6272 HgS und 1,2696 AgCl gaben, so war die Zusammensetzung des Präparats = HgO. 2 HgCl<sub>2</sub>. Die früheren Versuche zur Darstellung dieses Oxydichlorids habe ich öfter wiederholt und gefunden, daß, wenn man auf 1 Teil gelbes oder rotes Oxyd 10 Teile Chlorid und etwa 60 Teile Wasser nimmt, im Wasserbade so lange unter Umrühren erwärmt, bis sich kein hellgelbes Pulver mehr abscheidet, letzteres fast reines Oxydichlorid ist. Man gießt die heiße Flüssigkeit ab, wäscht den Bodensatz in der Schale einige Male mit Wasser ab, bringt aufs Filter und trocknet. Das trockene Pulver wird dann noch, um die letzten Reste Chlorid zu entfernen, mit alkoholund wasserfreiem Äther kalt behandelt, auf ein Filter gespült, mit Äther nachgewaschen und getrocknet.

Die Analyse ergab von zwei getrennt dargestellten Präparaten (a. 1,2119 Substanz = 1,1145 HgS, 0,8875 AgCl; b. 1,5977 Substanz = 1,4712 HgS, 1,1685 AgCl) die Zusammensetzung HgO . 2HgCl $_2$ . Präparat a. nicht mit Äther behandelt war aus HgO . 2,8HgCl $_2$  zusammengesetzt (1,2173 Substanz = 1,1154 HgS, 1,0061 AgCl), mithin chloridhaltg.

Die Bildung von Quecksilberoxydichlorid läfst sich ferner beobachten, wenn man Quecksilberoxyd in einen langen Cylinder bringt, es mit etwas Wasser durchtränkt und nun mit konzentrierter Chloridlösung vorsichtig übergießt. Nach einiger Zeit lagern oben auf weiße Oktaëder des Oxydichlorids, und unter diesem liegt schwarzes Dioxychlorid u. s. w.

Quecksilberoxydichlorid erscheint als blafsgelbes, feines Pulver, das sich mit Wasser erwärmt oder mit kaltem Alkohol behandelt in rotes Dioxychlorid zersetzt, beim Erhitzen scheidet sich gleichzeitig schwarzes Dioxychlorid ab. Unter dem Mikroskop besteht das Oxydichlorid aus farblosen, polyedrischen Krystallen von nicht genau gleicher Form, die jedoch nach Untersuchung bei monochromem Licht demselben Krystallsystem angehören. Auf Zusatz von Lauge gibt Oxydichlorid rotes Oxyd.

Das Verhalten des gelben, gefällten Quecksilberoxyds gegen wässerige Chloridlösung beim Erhitzen der beiden Substanzen ist dem des roten Oxyds gleich. Sind die Molekularverhältnisse von HgO:HgCl<sub>2</sub> = 2:1 oder mehr, so bildet sich in beiden Fällen Thaulow's schwarzes Dioxychlorid, ist mehr Oxyd vorhanden, so entsteht anfänglich ein Gemisch von Tri- und Dioxychlorid, das Roucher (Journal p. 372) als "zeisiggrünes Pulver" = 3 HgO. HgCl<sub>2</sub> erhielt.

Abweichend verhalten sich dagegen rotes und gelbes Oxyd gegen wässerige Chloridlösung in der Kälte. Über das Verhalten des roten Oxyds s. o.

Wird frisch gefälltes Oxyd mit Chloridlösung zusammengebracht, sei es in Verhältnissen von 1:1, 2:1 oder 5:1, und sofort geschüttelt, so entsteht weder Di- noch Tetraoxychlorid, sondern nur gelbes Trioxychlorid, auch wenn das Schütteln eine Stunde lang lebhaft fortgesetzt wird. Ist das Oxyd längere Zeit aufbewahrt, so daß es durch Oxalsäurelösung nicht mehr ganz in weißes Oxalat übergeführt wird, so ist die Einwirkung des Quecksilberchlorids allerdings eine trägere, aber das Endresultat ist das nämliche (vergl. Archiv p. 920).

Wird gelbes Oxyd, wenn auch älteres Präparat, im Überschuss in eine konzentrierte Quecksilberlösung geschüttet, so genügt die kurze Zeit des Durchfallens durch die Lösung, das Oxyd so zu lockern, dass es anschwillt und als voluminöse Masse absitzt. Läst man das Ganze dann längere Zeit ruhig stehen, so beobachtet man, dass sich von oben nach unten zu nur gelbes Trioxychlorid bildet. Genug, gefälltes gelbes Quecksilberoxyd ist derartig reaktionsfähig, dass unter gewissen Bedingungen, die es besser als Oxalsäure von rotem Oxyd unterscheiden lassen, keine andere Erscheinung beim Behandeln mit Chloridlösung eintritt, als eine hellere Färbung. Freilich bietet leichter und sicherer das Mikroskop die Handhabe, beide Oxyde von einander zu unterscheiden.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Herr Prof. Dr. Hintze hier hatte die Güte, dies zu konstatieren.

Ist im Gegensatz zu den beiden vorigen Versuchen der Zutritt der Quecksilberchloridlösung zum gelben Oxyd ein beschränkter, auf einen verhältnismäfsig kleinen Teil des letzteren begrenzt, so etwa, dafs man in eine einseitig geschlossene Röhre frisch gefälltes, gelbes Oxyd bringt, dasselbe mit einem Glasstabe zusammendrückt, dann vorsichtig mit wässeriger konzentrierter Chloridlösung (HgO:HgCl2 = 12:1) überschichtet und stehen läßt, so beobachtet man folgende Erscheinungen: Wie immer, bildet sich obenauf gelbes Trioxychlorid, dann folgt schwarzes Dioxychlorid, und wie bei rotem Oxyd sich nun die Bildung von braunem krystallinischen Tetraoxychlorid anschliefst, geschieht dies bei Anwendung von gelbem Oxyd ebenfalls. Diese Versuche lassen erkennen, daß die Aktion zwischen Oxyd und Chlorid von letzterem ausgeht. - Alkohol verstärkt die Einwirkung des Quecksilberchlorids, denn nimmt man rotes HgO und eine alkoholische Lösung von HgCl<sub>2</sub>, so dafs die molekularen Verhältnisse beider = 5:1 stehen, so erhält man unter zeitweiligem Bewegen, abweichend wie bei Anwendung von wässeriger Lösung, erheblich mehr schwarzes Dioxychlorid neben schön ausgebildeten Krystallen von gelbem Trioxychlorid und unzersetztem Oxyd. Tetraoxychlorid entsteht auf diese Weise ebenfalls nicht.

### Zusammenstellung der Resultate.

Roucher kennt fünfzehn Quecksilberoxychloride (Journal p. 377), mit Hinweis auf die älteren Untersuchungen (Archiv p. 918 u. f.) können wir aber nur fünf als feste, einheitliche Verbindungen ansehen:

 $\begin{array}{lll} {\rm Quecksilberoxydichlorid} &=& {\rm HgO.\,2HgCl_2}, \\ {\rm Quecksilbermonoxychlorid} &=& {\rm HgO.\,HgCl_2}, \\ {\rm Quecksilberdioxychlorid} &=& {\rm 2HgO.\,HgCl_2}, \\ {\rm Quecksilbertrioxychlorid} &=& {\rm 3HgO.\,HgCl_2} \ {\rm und} \\ {\rm Quecksilbertetraoxychlorid} &=& {\rm 4HgO.\,HgCl_2}. \end{array}$ 

Alle anderen außer diesen sind entweder Modifikationen öder gar nur Gemische verschiedener Oxychloride.

Wenn wir die Bildungsweise und Eigenschaften der Oxychloride in Kürze durchgehen, so finden wir, daß

Quecksilberoxydichlorid, HgO. 2HgCl<sub>2</sub>, in allen Quecksilberchloridlösungen enthalten ist, die mit Oxyd behandelt worden sind. Der Abscheidung aus diesen Lösungen steht die leichte Zersetzbarkeit des Oxydichlorids u. a. entgegen, weshalb ich die oben angegebene Darstellungsweise durch Behandeln von Oxyd mit viel Chlorid (1:10) vorzog (vergl. ferner S. 600). Es bildet ein feines, schwach gelbes Pulver, das unter dem Mikroskop aus kleinen, farblosen, polyedrischen Krystallen besteht. Durch kalten Alkohol, ebenso beim Erwärmen mit Wasser, wird es unter Abscheidung von Dioxychlorid zersetzt. Natronlauge scheidet rotes Oxyd ab.

Quecksilbermonoxychlorid,  $HgO.HgCl_2$ , liefs sich bisher nicht isoliert darstellen, ist aber in allen quecksilberchloridhaltigen Alkalibicarbonatlösungen enthalten, ebenso in Alkalicarbonatlösungen, denen Chlorid zugesetzt war, wodurch Bicarbonate entstehen. Da Monoxychlorid in Wasser schwerer löslich ist als Chlorid, so werden in Quecksilberchloridlösungen durch Alkalibicarbonatlösungen Niederschläge erzeugt, sobald die Lösungen auf 1 Molekül  $HgCl_2$  weniger als 20 Moleküle  $NaHCO_3$  oder 45 Moleküle  $KHCO_3$  enthalten. Im anderen Falle nicht. Das als unlöslich abgeschiedene Monoxychlorid fällt jedoch nicht als solches aus, sondern als Trioxychlorid.

 ${\tt Quecksilberdioxychlorid},\ 2{\tt HgO}\,.\,{\tt HgCl_2},\ ist\ in\ zwei\ Modifikationen\ bekannt.}$ 

Rotes Dioxychlorid entsteht, wenn in Lösungen etwa 2 Moleküle NaHCO<sub>3</sub> auf 1 Molekül HgCl<sub>2</sub> oder 11 Moleküle KHCO<sub>3</sub> auf 8 Moleküle HgCl<sub>2</sub> kommen, oder wenn 1 Molekül Alkalimonocarbonat zu 6 bis 10 Molekülen HgCl<sub>2</sub> in kochender Lösung gegeben wird. Die Niederschläge erscheinen als lebhaft rotes Pulver, das sich unter dem Mikroskop als aus rubinroten, vierseitigen Tafeln bestehend erweist. Durch Alkalicarbonate und Alkalichloride wird rotes Dioxychlorid in Tetraoxychlorid übergeführt, beim trockenen Erhitzen geht es in das polymere

Schwarze Dibxychlorid über. Dies entsteht besonders beim Eintragen von Quecksilberoxyd (auch von Trioxychlorid) in heiße Chloridlösung, oder sobald rotes Oxyd mit Chloridlösung in äquivalenten Verhältnissen kalt zusammengeschüttelt werden. Auch geht hellgelbes Trioxychlorid mit Chloridlösung in der Kälte behandelt in schwarzes Dioxychlorid über (vergl. ferner Archiv p. 962). Ebenso zerfällt krystallinisches Trioxychlorid beim Erhitzen in schwarzes Di- und braunes Tetraoxychlorid. Unter dem Mikroskop erscheint es als schwarze Tafeln (Rhomben), die beim Reiben ein dunkel rotbraunes Pulver geben. Durch Alkalicarbonate und Chloride wird dies schwarze Dioxychlorid nicht zerlegt, Natronlauge scheidet rotes Oxyd ab, während rotes Dioxychlorid unter denselben Bedingungen gelbes Oxyd gibt.

Quecksilbertrioxychlorid, 3HgO. HgCl2, fällt bei Einwirkung von Alkalicarbonaten und -Bicarbonaten auf Quecksilberchlorid als eigelber Niederschlag, der jedoch leicht, teils durch überschüssiges Alkali, teils durch Quecksilberchlorid, in krystallinisches, braunes Tetraoxychlorid oder in rotes Dioxychlorid übergeht. Reindarstellung des Trioxychlorids bewerkstelligt man entweder durch Behandeln von frisch gefälltem, gelbem Oxyd oder von geschlemmtem, rotem Oxyd mit Chloridlösung. Im ersteren Falle ist es hellgelb, gibt mit Lauge zersetzt gelbes Oxyd, im zweiten ist es rotgelb und gibt mit Lauge rotes Oxyd. Unter dem Mikroskop erscheint das hellgelbe Präparat als blassgelbliche Nadeln, das rotgelbe in abgestumpften, gelben Säulen. Quecksilbertrioxychlorid wird durch Druck oder Reiben schwarzbraun, beim trockenen Erhitzen unter 1000 schwarz. Mit Wasser im Dampfbade erwärmt, zerlegt es sich in krystallinisches schwarzes Di- und braunes Tetraoxychlorid. Es schwärzt sich am Licht und geht im krystallinischen Zustande mit Quecksilberchlorid behandelt (hellgelbes wie rotgelbes) in schwarzes Dioxychlorid über.

Eine zweite, nicht so eingehend wie die vorige untersuchte, Modifikation ist das von Millon zuerst beobachtete rote Trioxychlorid, das ebenfalls leicht zersetzbar ist (vergl. Archiv p. 962).

Quecksilbertetraoxychlorid, 4 HgO . HgCl<sub>2</sub>, erscheint entweder als braunes, amorphes Pulver oder krystallisiert in braunen, rotbraunen bis bronzefarbenen, sechsseitigen Tafeln. Millon's schwarzes Tetraoxychlorid ist nur ein durch langsame Krystallbildung in dichter Beschaffenheit auftretendes, braunes Tetraoxychlorid (Archiv p. 931). Amorphes Tetraoxychlorid erhält man durch Fällen von Quecksilberchloridlösungen mit Alkalibicarbonat (z. B. HgCl<sub>2</sub>: 30 bis 35 KHCO<sub>3</sub>), oder sobald in kochende Chloridlösung Alkalimonocarbonat (4:1) eingetragen wird. Amorphes Tetraoxychlorid geht durch alkalische Monoxychloridlösungen unter gewissen Umständen in rotes Dioxychlorid über (Archiv p. 958).

Krystallisiert erhält man Tetraoxychlorid auf verschiedene Weise, entweder durch Fällung von Quecksilberchlorid mit Alkalibicarbonat in der Kälte, oder durch Erhitzen von konzentrierten Alkalimonoxychloridlösungen, oder beim Schütteln von wässerigen Chloridlösungen mit rotem Oxyd (1:6), oder nach dem Übergießen von rotem Oxyd mit konzentrierter wässeriger Chloridlösung (12:1), wobei es sich nach ruhigem Stehen als untere Oxychloridschicht bildet. Krystallinisches wie amorphes Tetraoxychlorid gibt mit Lauge behandelt gelbes Oxyd.

Trocken erhitzt geben selbstverständlich alle Oxychloride ein Sublimat, das jedoch nicht reines  $\mathrm{Hg_2Cl_2}$ , sondern ein Gemisch von Chlorür mit Chlorid ist. Alkohol und Äther in der Kälte, Wasser beim Erwärmen nehmen aus diesem wie aus anderen Oxychloriden oxydhaltiges Chlorid auf.

Berichtigung. In der Arbeit von Peters über Prüfung der fetten Öle im Jahrgang 1888, S. 870, ist Z. 8 v. o. statt Olivenöl "Sesamöl" zu lesen, wie auch ausführlicher schon 1887, S. 185, im Referate richtig wiedergegeben ist, auf welches deshalb verwiesen wird.

## B. Monatsbericht.

#### Pharmaceutische Chemie.

Über Exalgin. Über die Zusammensetzung des von Dujardin-Beaumetz und Bardet unter dem Namen "Exalgin" vor einiger Zeit in den Handel gebrachten neuen Antineuralgicum machten die Genannten anfänglich so unklare Angaben, daß denselben nichts positives zu entnehmen war. Einer neuerlichen Mitteilung von Bardet zufolge ist das Exalgin Methylacetanilid, d. h. Acetanilid, in welchem ein H der Amidogruppe durch die Methylgruppe CH3 ersetzt ist:

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. NH. C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O Acetanilid (Antifebrin)  $C_6H_5$ .  $NCH_3$ .  $C_2H_3O$ Methylacetanilid (Exalgin).

Methylacetanilid ist aber nichts neues; Hepp stellte es schon vor Jahren dar durch Einwirkung von Natriumacetanilid auf Methyljodid und A. W. Hofmann durch Einwirkung von Monomethylanilin auf Acetylchlorid. Das Methylacetanilid schmilzt nach Hepp bei 101° bis 102°, nach Hofmann bei 104°, Bardet gibt den Schmelzpunkt zu 101° an; es bildet lange farblose Prismen, ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter löslich in heißem Wasser und sehr leicht löslich in schwach alkoholischem Wasser. Nach Bardet soll es in Gaben von 0,4, höchstens 0,8 g dem Antipyrin (in Gaben von 1,5 bis 2,0 g) als Sedativum überlegen sein; es wird durch den Harn wieder ausgeschieden und bewirkt dabei eine Verminderung der täglichen Harnmenge, sowie bei Diabetes eine Verminderung der ausgeschiedenen Zuckermenge. Für die Anwendung empfiehlt Bardet folgende Formel: Methylacetanilid 2,5 g, Spiritus Menthae 15,0 g, Syrupi 30,0 g, Aquae 105,0 g. Täglich 1 bis 3 Eßlöffel voll zu nehmen. Jeder Eßlöffel (15 g) enthält 0,25 g Methylacetanilid. (Nach Pharm. Centralh.)

Über Hydracetin. Dasselbe stellt nach Guttmann in seiner chemischen Zusammensetzung Acetylphenylhydracin dar, denjenigen Körper, welcher im unreinen Zustande als "Pyrodin" (vergl. p. 233) vor einigen Monaten von England aus in den Handel kam. Das Hydracetin,  $C_6H_5$ . NH — NH.  $C_2H_3O$ , neuerlich von J. D. Riedel in Berlin dargestellt, bildet ein krystallinisches weißes, geruch- und fast geschmackloses Pulver, ist in Wasser schwer, in Weingeist leicht löslich. Es übt schon in verhältnismäßig kleinen Mengen stark antipyretische und schmerzlindernde Wirkungen aus. Nach Guttmann muß man mit der

Dosierung sehr vorsichtig sein, die Gaben dürfen 5 bis 10 cg im Tage nicht überschreiten, auch darf das Mittel nicht länger als 3 Tage hintereinander verabfolgt werden. Äußerlich, in Form einer 10 proz. Salbe,

hat es sich gegen Psoriasis bewährt.

Das Hydracetin besitzt stark reduzierende Eigenschaften; aus alkalischer Kupferlösung wird bei Anwesenheit von Hydracetin sofort, schon in der Kälte, rotes Kupferoyydul und aus alkalischer Silberlösung metallisches Silber ausgeschieden. Quecksilberoxydsalze werden in Oxydulsalze übergeführt, besonders schnell beim Erwärmen oder bei Gegenwart eines Alkalis. Eisenoxydsalze werden in Eisenoxydulsalze übergeführt. So entsteht in einer Mischung von Ferricyankaliumlösung und verdünnter Eisenchloridlösung nach Zusatz von Hydracetin sofort ein Niederschlag von Berliner Blau. Kaliumpermanganatlösung wird durch Hydracetin entfärbt, Platinchlorid zu metallischem Platin reduziert.

Erwähnenswert ist noch eine schöne Farbenreaktion des Hydracetins. Es löst sich nämlich in einer Mischung von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure (98 + 2) mit tief carminroter Farbe. (Nach Pharm. Centralh.)

Hydrargyrum benzoïcum oxydatum. Für dieses, auf p. 319 bereits erwähnte, neue Quecksilberpräparat gibt E. Lieventhal folgende Darstellungsweise an: Man löst 125 Teile Hydrargyrum oxydatum unter gelindem Erwärmen in 250 Teilen Acidum nitricum von 1,20 spez. Gewicht, verdünnt die Lösung mit 4000 Teilen Aqua und filtriert. Andererseits löst man 188 Teile Natrium benzoïcum in 4000 Teilen Aqua, filtriert und mischt hierauf beide Lösungen allmählich und unter Umrühren. Der entstandene voluminöse Niederschlag wird auf einem leinenen Kolatorium gesammelt, mit kaltem destillierten Wasser sorgfältig ausgewaschen, dann ausgepresst und in gelinder Wärme getrocknet.

Das auf diese Weise erhaltene Präparat ist ein weißes, leichtes Pulver, schwer löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Wasser, leicht löslich dagegen in Wasser bei Gegenwart seines halben Gewichtsteiles Chlornatrium. Diese letztere kochsalzhaltige Lösung wird durch neutrale Eisenchloridlösung hellbraun, durch Ätzkali gelb gefällt und gibt die übrigen bekannten Quecksilberreaktionen; Eiweiß wird nicht gefällt, weshalb das Präparat sich auch besonders zu subcutanen Injektionen eignet. Bei Einwirkung von Alkohol oder Äther färbt sich das Präparat gelb; möglicherweise wird es durch diese Agentien in basisches Salz um-

gewandelt. (Pharm. Zeit. f. Rufsl. 20, p. 310.)

Zur Prüfung von Lithiumcarbonat auf Kalium- bezw. Natriumcarbonat schreibt die Pharmakopöe vor: "0,1 g Lithiumcarbonat in wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure gelöst, muß auf Zusatz von 4 g Weingeist eine klare Flüssigkeit liefern." Da diese, die Löslichkeit des Lithiumsulfats in Weingeist zur Voraussetzung habende Prüfungsweise nur dann ein brauchbares Resultat gibt, wenn zur Lösung des Präparats in verdünnter Schwefelsäure von dieser weder zu wenig noch zu viel verwendet wird, so gab die Pharmakopöekommission des Deutschen Apotheker-Vereins in einer vorläufigen (Archiv Bd. 223, p. 143) Mitteilung der Prüfungsvorschrift folgende präcisere Fassung: "0,1 g Lithiumcarbonat in 1 g verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit 1 g Wasser verdünnt, muß auf Zusatz von 4 g Weingeist eine klare Flüssigkeit liefern." Die später (Archiv Bd. 223, p. 669) von der Pharmakopöekommission für die 3. Ausgabe der Pharmakopöe vorgeschlagene Prüfungsvorschrift sieht von der Verwendung von Schwefelsäure ab und nimmt die Leichtlöslichkeit des Chlorlithium in stärkstem Weingeist zum Ausgangspunkte: "0,2 g Lithiumcarbonat, in 1 g (0,8 ccm) Salzsäure gelöst und zur Trockne verdampft, muss auf Zusatz von 2 g (2,4 ccm) Weingeist ohne merklichen Rückstand eine klare Flüssigkeit geben."

F. Kobbe hat sich neuerdings mit diesem Gegenstand beschäftigt. Er weist nach, dass das neutrale Lithiumsulfat (saures Lithiumsulfat scheint nicht zu existieren) in starkem Weingeist nicht löslich ist, von verdünntem Weingeist aber nach dem Masse des Wassergehaltes aufgenommen wird, daß also das ursprüngliche Prüfungsverfahren der Pharmakopöe unmöglich richtige Resultate geben konnte. Andererseits hat er gefunden, daß sich die Löslichkeit des neutralen Lithiumsulfates in Weingeist ändert, je nachdem eine größere oder geringere Menge Schwefelsäure gegenwärtig ist, und kommt nun auf Grund seiner Untersuchungen auf die Prüfung des Lithiumcarbonates durch Umwandlung in Lithiumsulfat zurück, indem er die Vorschrift der Pharmakopöe in folgender Weise modifiziert: "0,5 g Lithiumcarbonat werden in 10 g verdünnter Schwefelsäure gelöst; diese Lösung muß auf Zusatz von 20 ccm Alkohol klar bleiben." Enthält das Lithiumcarbonat auch nur 3 bis 4 Proz. Kaliumcarbonat, so entsteht schon eine deutliche Trübung; von Calciumcarbonat, auf welches nach der von der Pharmakopöekommission vorgeschlagenen Methode — wegen der Löslichkeit des Chlorcalciums in Weingeist — noch besonders geprüft werden müßte, genügen 0,5 Proz., um eine Trübung hervorzurufen. Dagegen läßt sich eine Verunreinigung mit Natriumsalzen auf diese Weise kaum nachweisen, was aber nicht besonders ins Gewicht fällt, da die Flammenprobe genügenden Aufschluss über die etwaige Gegenwart von Natriumsalzen gibt. Nebenbei ist die eben beschriebene Prüfungsmethode weniger zeitraubend, als die von der Pharmakopöekommission vorgeschlagene, da das Eindampfen der Lösung wegfällt. (Pharm. Zeit. 34, p. 313.)

Die Fabrikation von Sulfonal (vergl. Archiv Bd. 226, S. 511) im großen ist insofern mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, als das scheußlich riechende und äußerst flüchtige Mercaptan den Ausgangspunkt bildet. Bayer & Co. haben sich neuerdings ein Verfahren zur Darstellung von Sulfonal patentieren lassen, welches auf folgendem beruht: Durch Einwirkung von Chlor- oder Bromäthyl auf Natriumthiosulfat bildet sich äthylthioschwefelsaures Natrium, das durch Einwirkung von Salzsäure unter Aufnahme der Elemente des Wassers in saures schwefelsaures Natrium und Äthylmercaptan gespalten wird.

Das entstehende Mercaptan wird in statu nascendi durch Vermittelung von Salzsäure mit anwesendem Aceton zu Mercaptol kondensiert, welches weniger leicht flüchtig ist und weniger unangenehm riecht als das Mercaptan. Das Mercaptol wird mittels Kaliumpermanganat zu Sulfonal

oxydiert. (Durch Pharm. Centralh.)

Über Terpinhydrat. Die Angaben, die in der Litteratur bezüglich des Schmelzpunktes, der Löslichkeitsverhältnisse und des Geruchs des Terpinhydrats gemacht worden, schwanken in mannigfacher Hinsicht; G. Vulpius stellte folgendes fest (wonach auch der Artikel "Terpinum hydratum", Archiv Bd. 224, p. 596, zu berichtigen sein würde): Unter möglichst beschränktem Luftzutritt rasch erhitzt, schmilzt Terpinhydrat bei 116°; wird es jedoch vor der Schmelzpunktbestimmung scharf getrocknet, so geht es durch Wasserverlust in C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>. 2 H<sub>2</sub>O, d. i. Terpin, über und dieses schmilzt bei 102°, welche Temperatur sich vielfach als Schmelzpunkt des Terpinhydrats angegeben findet. — Die Löslichkeitsbestimmungen, in der Weise ausgeführt, daß fein zerriebenes Terpinhydrat mit der betreffenden Flüssigkeit bei 15° geschüttelt wurde, ergaben, daßs sich 1 Teil Terpinhydrat in 250 Teilen Wasser, 10 Teilen 90 proz. Weingeistes, etwas über 100 Teilen Äther und 200 Teilen Chloroform löst, während von siedendem Wasser 32 Teile und von siedendem Weingeist 2 Teile nötig sind. — Das Terpinhydrat soll geruchlos sein, meistens jedoch riecht es schwach nach Terpentinöl; diesen Umstand

erklären die Fabrikanten damit, daß ein anfänglich vollkommen geruchloses Präparat im Glase immer wieder einen schwachen Terpentingeruch annehme. Ein geruchlos bleibendes Terpinhydrat kann erhalten werden. wenn man dasselbe, zu feinem Pulver zerrieben, einige Zeit an der Luft liegen lässt und dann aus heissem Weingeist umkrystallisiert. (Pharm. Centralh. 30, p. 289.)

Thymolquecksilber-Acetat. Die Quecksilberphenolate sind Doppelverbindungen, welche einerseits durch essigsaures bezw. schwefeloder salpetersaures Quecksilberoxyd, andererseits durch die Quecksilberverbindungen mit den ein- oder mehratomigen Phenolen gebildet sind. Es sind viele solcher Quecksilberphenolate dargestellt worden, genauer untersucht wurde bis jetzt nur das Thymolquecksilber-Acetat; E. Merck schreibt darüber:

Das Thymolquecksilber-Acetat ist eine wohl charakterisierte Ver-

bindung der Formel:

#### C10H12OHg - HgCH2COO

mit 56.94 Proz. Quecksilbergehalt. Es krystallisiert in kurzen farblosen Prismen und Nadeln, die häufig zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind. Die reine trockene Substanz ist vollkommen farb- und geruchlos. Nach längerem Stehen im zerstreuten Lichte jedoch nimmt sie eine rötliche Färbung an, wobei dann auch der Geruch nach Thymol auftritt. In Wasser, auch in siedendem, ist dieses Quecksilbersalz fast ganz unlöslich, ebenso in verdünnten Säuren. Dagegen wird es von verdünnten Alkalien besonders in der Wärme sehr leicht aufgenommen, so daß man es zum Beispiel aus verdünnter Natronlauge umkrystallisieren kann. alkalischen Lösung wird es durch Säuren unverändert wieder ausgeschieden. Erhitzt man die Verbindung im Röhrchen, so bräunt sie sich bei 170° C. und gibt unter Zurücklassung eines kohligen Rückstandes ein krystallinisches Sublimat, ohne zu schmelzen.

Das Thymologuecksilber-Acetat differiert in seinen therapeutischen Wirkungen nicht von den beiden anderen mit Schwefel- oder Salpetersäure dargestellten Quecksilberverbindungen, und da es das am leichtesten und sichersten herstellbare der genannten Präparate ist, so wird vorzugsweise, wenn nicht ausschliefslich, dieser Stoff für weitere therapeutische Versuche

zu benutzen sein. (Durch Pharm, Centralh.)

Über die Prüfung des Zincum aceticum auf alkalische Erden, Thonerde, Alkalien und freie Säure gibt A. Kremel folgendes an: Die 10 proz. wässerige Lösung des Zinkacetats sei klar und darf weder durch Baryumnitrat, noch durch Silbernitrat getrübt werden. Wird diese Lösung mit der hinreichenden Menge Salzsäure versetzt, so darf sie bei nachheriger Zugabe von Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden; versetzt man sie mit kohlensaurem Ammoniak, so entsteht ein weißer Niederschlag, der im Überschusse des Fällungsmittels, namentlich nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak, vollkommen klar löslich sein muß. -Wird aus der wässerigen Lösung das Zink mit Schwefelammonium ausgefällt, so muß ein Filtrat resultieren, welches nach dem Abdampfen und Glühen keinen Rückstand hinterläßt. - Bringt man zu einer verdünnten wässerigen Lösung des Zinkacetats mittels eines Glasstabes eine Spur Ammoniak, so darf die entstandene Trübung auch beim Umschütteln nicht verschwinden (freie Säure). - In gleicher Weise ist Zincum sulfuricum auf freie Säure zu prüfen. (Pharm. Post 22, p. 296.)

Zur Bereitung von Zincum salicylicum empfiehlt Itallie, 34 Teile Natrium salicylicum und 29 Teile Zincum sulfuricum mit 125 Teilen Wasser einige Minuten lang zu kochen; der nach dem Abkühlen entstehende Krystallbrei wird auf dem Filter gesammelt, mit wenig Wasser einige Male ausgewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Das Salz entspricht der Formel  $\left(C_6H_4 < \frac{OH}{COO}\right)_2$ Zn + 2H<sub>2</sub>O, der Gehalt an Zinkoxyd beträgt 21 Proz. Es ist löslich in etwa 25 Teilen Wasser, 36 Teilen Äther und 31/2 Teilen Alkohol. (Durch Pharm. Centrall.)

Die Bildung von Salzsäure beim Verbrennen des Chloroformdampfes, wie sie beispielsweise bei Chloroformierungen bei Gaslicht auftritt und zur Ursache eines sehr unangenehmen Hustenreizes wird, läfst sich nach A. Schneider sehr anschaulich in folgender Weise zeigen: Ein Glastrichter von etwa 8 cm Durchmesser wird etwa 35 cm über dem Tische umgekehrt in einem Halter befestigt und im Innern durch Ausspritzen mittels der Spritzflasche angefeuchtet. Nun gibt man in einen Platintiegeldeckel 2 bis 2 Tropfen Chloroform, hält den Deckel mit seinem Rande in den Rand der Flamme eines Bunsenbrenners und schiebt im selben Augenblick den Trichter über die Flamme. Das Chloroform verdunstet, seine Dämpfe werden in der Flamme zersetzt, welche einen Augenblick blassgrün aufleuchtet und stechend riechende, sichtbare, weiße Dämpfe werden bemerkbar. In 5 Sekunden ist das Chloroform verdunstet und der Versuch beendet. Der Trichter wird sofort aus dem Bereiche der Flamme entfernt, auf ein Kölbchen gesetzt, unter Drehen mit der Spritzflasche mit etwa 20 ccm Wasser ausgespritzt und die gesammelte Flüssigkeit, welche deutlich sauer reagiert, mit Silbernitratlösung versetzt. Die eintretende Reaktion ist bei Anwendung von 2 bis 3 Tropfen Chloroform bereits so stark, dass die Flüssigkeit bei etwa 2 bis 3 cm dicker Schicht bis zur Undurchsichtigkeit getrübt wird. (Pharm, Centralh, 30, p. 307.)

Zur Unterscheidung von Weizen- und Roggenmehl liefert bekanntlich die mikroskopische Betrachtung der Haare von der Spitze des Weizen- und Roggenkornes einen sehr guten Anhalt. Wenn man hiervon auch bei der um vieles schwierigeren Untersuchung von Backwaren Nutzen ziehen will, verfährt man nach P. Soltsien am besten folgendermaßen: Von dem zerkleinerten Gebäck wird eine größere Menge mit wenig Wasser unter allmählichem Zusatz von Salzsäure und Kaliumchlorat in einem hohen engen Becherglase so weit zerstört, bis die Masse ganz dünnflüssig und hell geworden ist und vorhandenes Fett sich auf der Oberfläche abscheidet. Falls zu wenig Fett vorhanden ist, wird etwas reines Butterfett hinzugefügt. Das Gemisch wird mit heißem Wasser stark verdünnt, kräftig durchgerührt und dann vollständig erkalten gelassen. Das erstarrte Fett, welches den größten Teil der in dem Gebäck vorhanden gewesenen Haare in sich schließt, wird nun mikroskopisch untersucht, indem man kleine Partikelchen davon zwischen zwei Objektgläser bringt und diese erwärmt; das Fett wird flüssig und es läfst sich nun sehr leicht aus der Struktur der Haare erkennen, ob dieselben vom Weizen- oder Roggenkorn herrühren, beziehentlich welche Art Mehl zur Herstellung des Gebäckes gedient hatte. (Pharm. Zeit. 34, p. 313.)

## Physiologische Chemie.

Über den Kohlensäuregehalt des menschlichen Harns. C. Wurster und A. Schmidt. Die Verfasser ließen mittels Wasserluftpumpe einen Strom Luft durch den frisch entleerten Harn durchsaugen, das ausgetriebene Kohlensäuregas durch Barytwasser absorbieren und bestimmten dasselbe durch Titration. Sie fanden pro Liter Harn

17 bis 294 ccm und stellten dabei fest, daß neutrale oder alkalische Harne von einem spez. Gewicht von 1,020 in der Regel über 100 ccm, saure Harne aber nur 40 bis 50 ccm Kohlensäure pro Liter enthielten. — Bei feuchtwarmem Wetter sowie nach vielem Trinken wurde der Kohlensäuregehalt vermindert gefunden. Die nach dem Trinken von Bier eintretende stärkere Harnausscheidung entführt dem Körper mehr Flüssigkeit, als dem genossenen Bier entspricht, und sind die Verfasser der Ansicht, daß die nach Biergenuß beobachteten Reizerscheinungen der Harnwege durch die starke Konzentration des danach entleerten Harns bedingt seien. (Centralbl. f. Physiol. 1, p. 421.)

#### Vom Auslande.

J. A. Wilson hat über den Nachweis des Baumwollensamenöles und Rindsfettes im Schweinefett Untersuchungen angestellt und fand unter anderem, daß ein 14 und 16 Monate altes Baumwollensamenöl weder für sich, noch wenn mit Schweinefett gemischt, die Silbernitratprobe bestand. Er wendet sich daher mit Recht gegen die von verschiedenen Seiten als charakteristisch für das genannte Öl angenommene Silbernitratreaktion, da dieselbe, wenn eintretend, zwar den Beweis für Anwesenheit von Baumwollensamenöl erbringt, aber wenn ausbleibend, durchaus nicht die Abwesenheit des Öles beweist. Wilson studierte ferner die Expansion geschmolzenen Schweinefettes, wenn dasselbe auf warmes Wasser von 100° F. getropft wird. Reines Fett soll sich nach seinen Versuchen auf Wasser nicht ausbreiten, Rinds- oder Hammelfett dagegen teilt sich in zahllose kleine Tröpfchen, welche rapide Rotationen auf der Wasseroberfläche ausführen. — Wilson prüfte ferner die Maxima und Minima der Jodabsorption verschiedener Fette und Öle; die gefundenen Daten werden durch die folgende Tabelle veranschaulicht:

| ć             | les | Be<br>Fe |    | eich<br>es |   | 0   | Öle | es. |     |     |    |    | Maximum der Absorption. Proz. | Minimum der Absorption. Proz. |
|---------------|-----|----------|----|------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|----|----|-------------------------------|-------------------------------|
| Baumwollensa  | m   | enö      | 1  |            |   |     |     |     |     |     |    |    | 110,11                        | 106,00                        |
| Leinöl        |     |          |    |            |   |     |     |     |     |     |    |    | 149,10                        | 148,07                        |
| Rapsöl        |     |          |    |            |   |     |     |     |     |     |    |    | 102,76                        | 100,43                        |
| Ricinusöl     |     |          |    |            |   |     |     |     |     |     |    |    | 83,40                         |                               |
| Palmöl        |     |          |    |            |   |     |     |     |     |     |    |    | 52,40                         | 51,01                         |
| Olivenöl      |     |          |    |            |   |     |     |     |     | ٠   |    |    | 84,00                         | 78,50                         |
| Klauenfett .  | i.  |          |    |            |   |     |     |     |     |     |    |    | 70,70                         | 70,00                         |
| Kokosöl       |     |          |    |            |   |     |     |     |     |     |    |    | 9,35                          | 8,97                          |
| Schweinefett  | ·   | -        |    |            |   |     |     |     |     |     |    |    | 60,00                         | 57,10                         |
| Rindsfett     |     |          |    |            |   |     |     |     |     |     |    |    | 44,00                         | 43,26                         |
| Hammelfett .  | Ĭ.  |          |    |            |   |     |     |     |     |     |    |    | 46,19                         | 45,18                         |
| Knochenfett   |     |          |    |            |   |     |     |     |     |     |    |    | 49,58                         | 46,27                         |
| Talg          |     |          |    |            |   |     |     |     |     |     |    |    | 41,98                         | 40,01                         |
| (Amer. Journ. | of  | Ph       | ar | m          | A | ril | 18  | 389 | . 1 | Vo. | 4, | p. | 195.)                         | L. R.                         |

Einen neuen Beweis für die Dreiwertigkeit des Aluminiums liefert Alphonse Combes durch die Reindarstellung des Aluminiumacetylacetonats und die Bestimmung der Dampfdichte dieser Verbindung in reinem Stickstoff nach der Methode von V. Meyer.

reinem Stickstoff nach der Methode von V. Meyer.

Das bei 125° getrocknete Salz schmilzt bei 193 bis 194° und destilliert unter normalem Druck bei einer Temperatur von 314 bis 315°

ohne jede Zersetzung. Die zur Verflüchtigung nötige Temperatur wurde bei der Dampfdichtebestimmung durch siedendes Quecksilber erzeugt, die Temperatur lag somit nur etwa 45  $^{\circ}$  über dem Siedepunkt des Aluminiumacetylacetonats. Nach der Abkühlung wurde das Salz in krystallisiertem, völlig farblosem Zustande wieder aufgefunden. Die vom Verfasser durch mehrere nacheinander ausgeführte Analysen gefundene Dampfdichte ergibt für das Aluminiumacetylacetonat die Formel:  $Al(C_5H_7O_2)_3$  und nicht  $Al_2(C_5H_7O_2)_6$ . (Bull. de la Soc. chim. T. I, 1889, p. 343.)

Goldarseniat. P. Carles hatte Gelegenheit, einige Muster dieses Salzes, welches gegenwärtig in die Therapie einzuführen versucht wird, zu untersuchen. Schon eine Untersuchung mit der Lupe ergab, daß diese Produkte wenig gleichartig waren. Beim Aufstreuen einiger Bruchstücke des Salzes auf einen Teller, in dem sich etwas Wasser befand. konnte man bemerken, daß einzelne Teilehen sehr leicht, während andere nur wenig löslich waren. Durch Silbernitrat wird ein Silberarseniat gefällt, welches teilweise der Einwirkung kochender Salpetersäure widersteht: der von der Säure nicht angegriffene Teil des Niederschlags ist für sich allein in Ammoniak löslich. Aus dieser ammoniakalischen Lösung wird durch Zusatz von Salpetersäure der charakteristische Niederschlag von Chlorsilber erhalten. Verfasser betrachtet diese Goldarseniate als grobe Gemenge von Goldchlorid und Natriumarseniat. (Journ. de pharm. et de chim. T. XIX, 1889, p. 374.)

Darstellung von Kupferchlorür und Kupferbromür aus Kupfersulfat und den Haloïdalkalisalzen, von Denigès.

|                               |  |  |  | Teile. |
|-------------------------------|--|--|--|--------|
| Krystallisiertes Kupfersulfat |  |  |  | 1      |
| Kupferdrehspäne               |  |  |  | 1      |
| Chlornatrium                  |  |  |  | $^2$   |
| Destilliertes Wasser          |  |  |  | 10     |

werden in einem Kolben erhitzt; nach einmaligem Aufkochen wird die Reaktion sehr lebhaft und nach 4 bis 5 Minuten ist fast vollständige Entfärbung eingetreten. Nach völliger Entfärbung wird der Kolbeninhalt auf ein Filter gebracht oder direkt dekantiert. Die ablaufende Flüssigkeit wird mit 15 bis 20 Teilen Wasser, dem zur besseren Haltbarkeit des Kupferchlorürs 1 bis 2 Proz. Essigsäure zugesetzt sind, gemischt. Wird die obige heiße Lösung nach dem Filtrieren für sich unter Luftabschluß abgekühlt, so erhält man schöne Tetraëder von Kupferchlorür. Dieselbe Lösung absorbiert Kohlenoxydgas und Phosphorwasserstoff wie eine Auflösung von Kupferchlorür in konzentrierter Salzsäure. Bei der Darstellung des Kupferchlorürs kann das Natriumsalz durch eine gleiche Gewichtsmenge Kalium- oder Ammoniumsalz ersetzt werden.

Die Darstellung des Kupferbromürs geschieht analog der des Kupferchlorürs; anstatt 2 Teile Chlornatrium sind 2 Teile Bromkalium oder die doppelte Menge Bromnatrium zu nehmen. (Ac. de sc. 108, p. 567, 1889, durch Journ, de Pharm, et de Chim. T. XIX, 1889, p. 445.)

Einflus des Siliciums auf die Eigenschaften von Eisen und Stahl. T. Turner erinnert an die früher hierüber gemachten etwas widersprechenden Angaben und teilt dann seine eigenen Beobachtungen mit. Verfasser hat Bessemer Stahl mit wechselndem Siliciumgehalt (bis zu 0,5 Proz.) hergestellt und dann die verschiedenen Eigenschaften dieser Proben (chemische Zusammensetzung, Schweißbarkeit, Dehnbarkeit, Widerstandsfähigkeit gegen Zug und Druck, Härte etc.) festgestellt. Über die Ausführung dieser Versuche kann hier nicht ausführlicher

berichtet werden, es genüge, zu erwähnen, dass ein Gehalt von Silicium die Elasticität, die Widerstandsfähigkeit gegen Bruch und besonders gegen temporäre Formveränderungen und die Härte des Stahls erhöht. (Bullet. Soc. chim., Févr. 1889, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 395.)

Einflus des Mangans auf die Eigenschaften des Stahls. R. A. Hadfield berichtet über die von ihm über diesen Gegenstand angestellten Versuche in einer sorgfältig ausgeführten, mit zahlreichen Zeichnungen ausgestatteten Arbeit. Ein Gehalt von 2,5 bis 7,5 Proz. Mangan macht den Stahl in der Kälte äußerst brüchig und spröde, während er hingegen in erhitztem Zustande hämmerbar und dehnbar ist. Ein Stahl mit geringem Mangangehalt ist daher zu gewerblichen Zwecken nicht geeignet; dagegen besitzt ein Stahl von mehr als 7,5 Proz. Mangangehalt vorzügliche Eigenschaften in Bezug auf Härte, Widerstandsfähigkeit gegen Zug und Druck etc.; dies gilt sowohl für Gus- als auch für Schweißstahl. Verfasser hat auch Versuche über den Einflus des Härtens angestellt. Manganhaltiger Gusstahl eignet sich besonders für Wagenräder, der gehärtete Schweißstahl für die Wagenachsen. Bullet. Soc. chim., Févr. 1889, durch Journ. de Pharm, et de chim. T. XIX, 1889, p. 395.)

Zur Trennung und Bestimmung von Zink und Nickel empfiehlt H. Baubigny ein Verfahren, welches darauf beruht, daße eine mit Essigsäure versetzte Zinklösung sich ähnlich gegen Schwefelwasserstoff verhält wie eine neutrale Zinklösung. Die Lösungen der Gemenge beider Metallsalze in 10 proz. Essigsäure werden bei ge wöhnlicher Temperatur mit Schwefelwasserstoff gesättigt, erst nach zweibis dreistündigem Stehen wird das Schwefelzink abfiltriert und mit schwefelwasserstoffhaltiger 10 proz. Essigsäure ausgewaschen. Die Fällung ist eine vollständige und der Niederschlag wird völlig weiße erhalten. Aus dem Filtrat wird das Nickel nach der gewöhnlichen Methode bei einer Temperatur von 70 bis 75° mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die freie Säure muße ausschließlich Essigsäure sein, was durch einen Zusatz von Ammoniumacetat zur Flüssigkeit erreicht werden kann. Das Nickelsulfid wird erst abfiltriert, wenn sich die Flüssigkeit völlig aufgeklärt hat, es wird dann mit Schwefelwasserstoffwasser, dem 1 bis 2 Proz. Essigsäure zugesetzt sind, ausgewaschen. Die Sulfide werden schließlich in die Sulfate übergeführt und nach dem Austrocknen bei ca. 400° gewogen.

| 1. | Versuch in     | 200 ccm     | Lösung:   |
|----|----------------|-------------|-----------|
|    | G              | emenge aus: | Gefunden: |
|    | $ZnSO_4$       | 0,298       | 0,2975    |
|    | $NiSO_4$       | $0,\!222$   | 0,2215    |
| 2. | Versuch aus    | 230 ccm     | Lösung    |
|    | G              | emenge aus: | Gefunden: |
|    | $ZnSO_4 \dots$ | 0,6545      | 0,6540    |
|    | NiSO4          | 0.0255      | 0,0255    |

Die Trennung von Zink und Kobalt kann nach des Verfassers Angaben nicht immer auf obige Weise ausgeführt werden, sie gelingt nur dann, wenn im Verhältnis zum Zink nur wenig Kobalt in der Lösung zugegen ist. (Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX. 1889, p. 391 bis 394.)

Experimentalversuche über den Grad der Affinität verschiedener Gewebe für den Schwefel, von J. de Rey-Pailhade. Bekanntlich entwickeln gewisse mit Schwefel zerriebene Gewebe Schwefelwasserstoff;

der chemische Stoff, der diese Reaktion bewirkt, ist sehr unbeständig und hat den Namen Philothion erhalten. (Vergl. Ref. Archiv d. Pharm. 1888, p. 850).

Spallanzani und Paul Bert haben gezeigt, daß gleiche Gewichtsteile verschiedener Gewebe ein und desselben Tieres verschiedene Mengen Sauerstoff absorbieren. Verfasser hat in einer Reihe von Versuchen die Schwefelwasserstoffmengen bestimmt, welche die verschiedenen Gewebe in Berührung mit Schwefel entwickeln, und schließt aus seinen Versuchen: 1. Daß gleiche Gewichtsteile der verschiedenen Gewebe ein und desselben Tieres ungleiche Mengen Schwefel in Schwefelwasserstoff verwandeln. 2. Daß die Reihenfolge der verschiedenen Gewebe in Bezug auf ihre Affinität zum Schwefel dieselbe ist wie diejenige hinsichtlich ihrer Fähigkeit. Sauerstoff zu absorbieren. (Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 394).

Louis Cavaillés berichtet über Bereitung neuerer gestrichener Pflaster. Da sich eine mit Kautschuk imprägnierte Leinwand zur Herstellung eines geeigneten Sparadraps nicht eignete, so versuchte es der Verfasser mit einem mit Guttapercha imprägnierten antiseptischen Musselin, er erhielt so einen sehr geschmeidigen, dünnen, gut klebenden, für Luft undurchdringlichen Sparadrap; die Kautschukschicht wird nicht brüchig, sie vereinigt sich bei der Pflasterbereitung mit der Masse, löst sich nicht vom Stoffe los und bleibt somit auch nicht an den kranken Stellen haften. Es wurden Pflaster hergestellt, die als wirksame Stoffe: Pyrogallussäure, Chrysarobin, Anthrarobin, Zinkoxyd, Borsäure, Salicylsäure, Kreosot u. a. enthielten: da jedoch einige dieser Substanzen (besonders Pyrogallussäure, Anthrarobin und in geringerem Grade auch Chrysarobin) auf Bleipflaster zersetzend einwirkten, so konnte letzteres als Basis der Pflastermasse nicht verwendet werden. Bei Pflastern, die nicht irritierend wirken mußten, erzielte Verfasser durch Anwendung von Aluminiumoleat gute Resultate (bei Zinkoxyd, Borsäure etc.). Bei Pflastern mit einem Gehalt von Salicylsäure, Pyrogallussäure, Kreosot, Anthrarobin, Chrysarobin etc. erreichte Verfasser durch eine Auflösung von Kautschuk in Benzin seinen Zweck, z. B.:

| Lanolin                           |  |  | 60,0  |
|-----------------------------------|--|--|-------|
| Auflösung von Kautschuk in Benzin |  |  | 30,0  |
| Anthrarobin                       |  |  | 10,0. |

Das Anthrarobin wird gut zerrieben, mit dem Lanolin gemischt, die Masse bei gelinder Wärme geschmolzen, dann die Kautschuklösung zugefügt und unter Umrühren das Benzin verdunstet. Soll der Gehalt an wirksamer Substanz erhöht oder vermindert werden, so wird dementsprechend die Lanolinmenge vermindert resp. vermehrt. (Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 378.)

Über rasches Auftreten des Oxyhämoglobins in der Galle und über einige normale spektroskopische Eigenschaften dieser Flüssigkeit berichten E. Wertheimer und E. Meyer. Dieselben gaben Hunden Blutgifte (Anilin, Toluidin) und konnten dann nach Verlauf einiger Stunden die Gegenwart von Oxyhämoglobin in der Galle nachweisen. Dasselbe versuchten sie an vier im Januar erfroren aufgefundenen Tieren, zwei Hunden, einem Meerschweinchen und einem Kaninchen. Die Galle der drei ersteren zeigte die Streifen des Oxyhämoglobins, diejenige des Kaninchens die Streifen von Methämoglobin.

Es wurden nun 12 Versuchstiere zum Erfrieren gebracht, bei 11 Fällen zeigte die Galle die Streifen des Oxyhämoglobins.

Die Verfasser haben beobachtet:

 Das schnelle Auftreten des Oxyhämoglobins in der Galle bei Tieren, die durch Blutgifte oder durch Kälte zu Grunde gegangen sind.

2. Die Bildung eines Methämoglobinderivats in der Galle derselben Tiere, welches dieselben optischen Eigenschaften besitzt wie das Methämoglobin, sich aber anders gegen Reagentien verhält.

3. Die Gegenwart desselben Körpers (Cholomethämoglobin) in der normalen Galle junger Hunde.

 Das Vorhandensein von Streifen vom Charakter der Streifen des Bilicyanins in der Gallenflüssigkeit von Hunden jeden Alters.

(Ac. de sc., p. 108, 357, 1889, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX., 1889, p. 399.)

Em. Bourquelot liefert weitere Beiträge zur Kenntnis der in einigen Schwämmen enthaltenen zuckerartigen Bestandteile. Untersucht wurden vom Verfasser acht dem Genus Lactarius, Fries, angehörige Pilze, sowie Boletus aurantiacus, Sow. Der Gang der Untersuchung war kurz folgender:

- 1. Austrocknung an der Luft, dann im Trockenschrank bei 50 bis  $60^{\circ}$ .
- 2. Erschöpfung mit 80 proz. siedendem Alkohol.
- 3. Destillation der alkoholischen Flüssigkeiten und Verdampfung des flüssigen Rückstandes im Dampfbade bis zur Konsistenz eines dünnen Syrups.

Letzterer wurde in einen Exsiccator gebracht und die nach einigen Tagen abgeschiedenen Krystalle durch öfteres Umkrystallisieren aus 80 proz. Alkohol gereinigt, untersucht und bei sämtlichen Proben als Mannit erkannt. Die Ausbeute war quantitativ sehr verschieden, auf 100 Teile bei 100° C. getrockneter Substanz berechnet, betrug sie bei:

|           |                      | Jahr der<br>Ein-<br>sammlung | Mannit |
|-----------|----------------------|------------------------------|--------|
| Lactarius | vellarius, Fries     | 1886                         | 7,77   |
| 22        | 27 29 29             | 1888                         | 2,14   |
| 22        | turpis, Weinm        | 22                           | 9,50   |
| 22,       | piperatus, Scop      | ,,                           | 1,90   |
| **        | pyrogalus, Bull      | 22                           | 15,00  |
| **        | controversus, Pers   | 22                           | 4,90   |
| "         | torminosus, Schaeff. | 22                           | 5,10   |
| 22        | subdulcis, Bull      | 22                           | 6,66   |
| 22        | pallidus, Pers       | "                            | 10,50  |

Besonderes Interesse bietet eine Untersuchung von Lactarius piperatus in frischem Zustande. 7 kg des Pilzes wurden einige Stunden nach der Einsammlung mehrmals mit kochendem Wasser extrahiert, die vereinigten Auszüge im Dampfbade zur Syrupkonsistenz eingedampft und der Syrup dann mit 80 proz. siedendem Alkohol extrahiert. Die alkoholischen Flüssigkeiten wurden in der gleichen Weise wie oben behandelt. Dabei wurden 30 g eines zuckerartigen Stoffes in

schönen Krystallen erhalten; dieselben zeigten einen Schmelzpunkt von 100° und ein Drehungsvermögen von aD = 183°. Durch eine genaue Untersuchung wurde die Identität der Krystalle mit Trehalose (Mykose)  $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$  festgestellt.

2,65 kg Boletus aurantiacus, Sow., lieferten ebenso behandelt 19 g Trehalose (fast frei von Mannit), während 100 g des trockenen

Pilzes 8 g Mannit lieferten.

Die Versuche des Verfassers zeigen, dass die in gewissen Pilzen vorkommende Trehalose durch den langsamen Austrocknungsprozess zum Verschwinden gebracht wird, was als ein Phänomen der Reife betrachtet werden kann. Bekanntlich ist die Vegetation der Pilze eine sehr thätige; wie die Früchte, entwickeln sie sich nach der Einsammlung oder doch wenigstens während der ersten Zeit der Austrocknung weiter, und während dieser Zeit wird ohne Zweifel die Trehalose aufgezehrt. (Journ. de Pharm, et de Chim. T. XIX, 1889, p. 369.)

C. Vincent und Delachanal teilen einige Eigenschaften des Sorbits mit. Polarisation. — Sorbit lenkt das polarisierte Licht nach links ab; bei  $15^{\circ}$  C.  $aD = -1.73^{\circ}$ . Wird der Sorbitlösung Borax und Natronlauge zugesetzt, so wird die Linksdrehung in eine Rechtsdrehung verwandelt; der Sorbit enthält somit wie der Mannit asymetrische Kohlenwasserstoffe.

Oxydation. - Wird eine sehr verdünnte Sorbitlösung mit einer gewissen Menge Kaliumpermanganat behandelt, so wird eine Säure und reduzierend wirkender Zucker gebildet. Durch Einwirkung einer heißen

Ätzkalilösung wird das Gemisch intensiv gelb gefärbt.

Einwirkung der Salpetersäure. — Wird eine in der Kälte bewirkte Auflösung von 1 Teil krystallisiertem Sorbit in 2 Teilen rauchender Salpetersäure nach und nach in eine abgekühlte Mischung von 4 Teilen Salpetersäure und 10 Teilen Schwefelsäure gegossen, so sammelt sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein dickes Öl an. Nach beendigter Reaktion wird das ganze Gemisch rasch in ein großes Volumen Wasser gegossen, das Öl scheidet sich ab, es wird abgesondert und in Äther gelöst. Die ätherische Lösung wird zunächst mit Kaliumcarbonatlösung, dann mit trockenem Kaliumcarbonat geschüttelt und hierauf der Äther langsam verdunstet. Das so erhaltene Öl ist ein Nitrosorbit, durch lange Aufbewahrung im Vakuum verliert es die noch anhaftenden Spuren von Wasser und Äther. In Berührung mit einem brennenden Körper entzündet es sich, durch Schlag explodiert es heftig. (Ac. d. Sc. 108, 354, 1889, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 453.)

Zur Feststellung der Konstitution des Nitrokampfers hat P. Cazeneuve weitere Versuche angestellt. Durch Einwirkung von Natrium-Nitrokampfer in alkoholischer Lösung auf einen Überschuß von Phenylhydracin nach dem Fischer'schen Verfahren erhielt Verfasser eine gelblich gefärbte, in Wasser und kaltem Alkohol unlösliche, in heißem Alkohol lösliche Verbindung von der Formel  $C_{16}H_{22}N_2$ .

Das Chlorhydrat des Nitrokampfers C10H15(NO2)O. HCl wurde in folgender Weise erhalten: 5,0 Nitrokampfer wurden in 20 ccm absolutem Alkohol aufgelöst, 5 ccm HCl zugefügt, 2 bis 3 Minuten gekocht und nach dem Erkalten das doppelte Volumen Wasser zugesetzt; das Chlorhydrat scheidet sich als harte weiße Krystallmasse ab, die aus Benzin umkrystallisiert werden und dann einen Schmelzpunkt von 127° bis 128°

Ferner hat Verfasser noch ein polymeres Nitrokampferhydrat erhalten, für welches die Formel [C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>(NO<sub>2</sub>)O]<sub>3</sub> . 3H<sub>2</sub>O aufgestellt wird. Durch Kochen von Nitrokampfer oder dessen Chlorhydrat, oder des oben genannten polymeren Kampferhydrats erhielt Verfasser ein mit Nitrokampfer isomeres Nitrophenol von der Zusammensetzung:

$$C_8H_{14} \subset \begin{array}{c} CNO_2 \\ \parallel \\ COH. \end{array}$$

Verfasser spricht sich somit für die Ketonnatur des Nitrokampfers aus. (Bullet. de la Soc. chim. T. I, 1889, p. 240.)

Den Nachweis von Quecksilber in tierischen Sekretionen führt Prof. Merget in folgender Weise: Die zu untersuchenden Substanzen (Speichel, Harn, Milch, Kothmassen, Speisereste oder Eingeweide) werden (eventuell in passender Zerkleinerung) mit mäßig konzentrierter Salpetersäure übergossen und einige Minuten lang gekocht und so das Quecksilber in Nitrat übergeführt. Verfasser hat sich durch vergleichende Versuche davon überzeugt, dass eine vorherige Zerstörung der organischen Substanz durch Salzsäure und chlorsaures Kalium überflüssig ist. Das Quecksilber wird dann durch Kupfer ausgefällt, doch darf die Flüssigkeit nicht zu sauer reagieren, sie soll in Berührung mit einem Stückchen Kupfer keine Gasblasen entweichen lassen; eventuell wird der Säuregrad durch Ammoniumcarbonat verringert. Durch Breitschlagen eines ca. 1 mm dicken, mit Salpetersäure gut gereinigten Kupferdrahtes erhält man einen Kupferstreifen, welcher in obige Flüssigkeit gebracht wird. Nach Verlauf von 36 Stunden hat sich alles Quecksilber abgeschieden, der Kupferstreifen wird mit reinem Wasser abgewaschen, vorsichtig mit Seiden-papier getrocknet und in Berührung mit empfindlichem ammoniakalischen Silbernitratpapier gebracht. Wenn nicht zu geringe Mengen von Queck-silber vorhanden waren, so rufen die Quecksilberdämpfe auf dem Silberpapier sofort einen mehr oder weniger dunkel gefärbten Fleck hervor. bei sehr geringen Mengen Hg erscheint der Fleck erst nach einigen Minuten. Durch diese Probe kann 0,00001 g Quecksilber in 100 ccm Flüssigkeit noch nachgewiesen werden. (Bullet. de la Soc. de Pharm. de Bord., durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 444.)

Die ätzende Wirkung der Carbolsäure ist je nach ihrem Lösungsmittel eine größere oder geringere. P. Carles hat sich näher mit diesem Verhalten befaßt und dabei speciell die gebräuchlichsten Lösungsmittel: Wasser, Alkohol und Glycerin, berücksichtigt. Eine Auflösung von reiner Carbolsäure in reinem Glycerin oder konzentriertem Alkohol besitzt nur noch in sehr geringem Grade ätzende Eigenschaften, die ätzende Wirkung der Säure kommt jedoch sofort wieder zum Vorschein, sobald diesen Gemischen Wasser, wenn auch nur in geringer Menge, zugesetzt wird.

Bei Carbolsäureverbrennungen ist es daher angezeigt, die verbrannten Stellen nicht mit Wasser, sondern mit starkem Alkohol abzuwaschen. (Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 425.)

E. Léger macht auf die Gefährlichkeit bleihaltiger Zinndeckel, die als Verschluß von Steingutgefäßen dienen, aufmerksam. Zur Aufbewahrung von Chinawein diente ein mit einem solchen Deckel verschlossener Krug; obgleich die Flüssigkeit in keiner Weise mit dem Metall in Berührung kam, so bildete sich doch auf der Innenfläche des Deckels eine Schicht kleiner grauweißer Nadeln. Verfasser konnte leicht 0,365 g dieses Produktes loslösen. Durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure löste sich ein Teil dieser Substanz unter Aufbrausen auf, der graue, fast schwarze Rückstand mit einem Überschuß von Salpetersäure behandelt, verwandelte sich unter Entwickelung von Stickstoff-

dioxyd in ein weißes unlösliches Pulver. Die Analyse der 0.365 g Substanz ergab 0,273 PbCO<sub>3</sub> und 0,0706 g Zinn, auf Prozent berechnet:

. . 74,79, entsprechend 57.98 Blei. Metallisches Zinn . . 19.34 Wasser und Verlust . 5,87

Die Analyse der Legierung des Deckels ergab:

| Blei .  |  |   |  |  |  |  |    | 76,83   |
|---------|--|---|--|--|--|--|----|---------|
| Zinn .  |  |   |  |  |  |  |    | 22,41   |
| Verlust |  | ٠ |  |  |  |  | ٠_ | 0,76    |
|         |  |   |  |  |  |  |    | 100,00. |

Die Ursache, durch welche die Legierung des Deckels, ohne in Berührung mit der Flüssigkeit zu sein, wie von einer starken Säure

angegriffen wurde, erklärt der Verfasser folgendermaßen:

Der Wein gibt alkoholische Dämpfe aus, die sich an der Innenseite des Deckels verdichteten, die so gebildeten Alkoholtröpfehen wurden durch den Sauerstoff der Luft zu Essigsäure oxydiert, die mit dem Blei sich zu Bleiacetat vereinigte, welches sich schliefslich durch die Kohlensäure der Luft in Bleicarbonat verwandelte. Da letzteres nur wenig an dem Deckel adhärierte, so konnten leicht Stückehen davon in den in dem Kruge aufbewahrten Wein gelangen. (Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 376.)

Robert Glenk befaste sich mit der Untersuchung des Harzes in den Blütenknospen von **Populus tremuloides.** Die grob zerschnittenen Knospen gaben mit Alkohol eine dunkelgelbe Tinktur, welche, nach dem Konzentrieren in Wasser gegossen, ein gelblich-braunes Harz von starkem Hopfengeruche lieferte: das Harz schmolz bei 51°C., erwies sich als löslich in Eisessig, Essigäther und Amylalkohol; wenig löslich in Chloroform, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl. Die alkoholische Lösung reagierte sauer, gab mit Eisenchlorid dunkelgrüne Färbung, mit unterchlorigsaurem Natron schwarze Färbung. Aus der Lösung des Harzes in Kalilauge wird durch Säure dasselbe wieder vollständig gefällt. -Beim Oxydieren einer Lösung des Harzes in 2 proz. Kalilauge trat ein schönes Farbenspiel auf, indem die anfänglich dunkelgrüne Lösung in Violett, nach 5 Minuten in Karminrot überging unter Verbreitung eines dem Bittermandelöl ähnlichen Geruches, welcher wahrscheinlich auf das Vorhandensein von Zimtsäure zurückzuführen ist. In Ammoniak löst sich das Harz nur teilweise: beim Verdunsten des Filtrates scheidet sich das gelöste Harz nur zum Teile ab, während das Wasser eine Substanz in Lösung hält, welche durch Eisenchlorid braun gefällt wird.

Die Lösung des Harzes in rauchender Salpetersäure ist dunkelgrün und wird mit der Zeit tief braun. Schwefelsäure löst das Harz mit roter Farbe. Weder Salzsäure noch eine Lösung von Brom in Chloroform riefen Veränderungen des Harzes hervor. Auf Platin erhitzt, verbrannte das Harz unter Zurücklassung eines minimalen Rückstandes von Natrium-

carbonat. (Amer. Journ. of Pharm. May 1889, Vol. 61, No. 5.)

Frank, X. Moerk hat einen wertvollen Beitrag zur Kenntnis des Olivenöles verschiedener Provenienz geliefert. Er stellte Beobachtungen an hinsichtlich des spez. Gewichts der Reaktionen mit  $H_2SO_4$ , HNO3, AgNO3 und AuCl3, sowie hinsichtlich der Elaidinreaktion, der Temperatur, bei welcher sich eine nach dem Erhitzen klare Mischung von gleichen Teilen Öl und Eisessig trübte; der Jodabsorption, des Verseifungsäquivalentes, der freien Säure und des Schmelzpunktes der Fettsäuren. Vergleichsweise untersuchte Moerk auch Salatöl, eine Mischung von Erdnufs- und Sesamöl, sowie Baumwollensamenöl. Moerk fand, daß die von ihm untersuchten Olivenöle sämtlich rein waren, daß sich jedoch das aus Kalifornien stammende Olivenöl in folgenden Punkten von europäischen Handelssorten unterschied:

1. durch ein hohes spez. Gewicht. Archbutt fand unter 89 Proben wenige, deren spez. Gewicht 0,917 überschritt; seine Zahlen schwanken zwischen 0,9136 bis 0,917. Die Pharmakopëe der Vereinigten Staaten und Deutschlands hat ein spez. Gewicht von 0,915 bis 0,918 recipiert. Berücksichtigt man noch den Gehalt des kalifornischen Öles an freier Säure, so erscheint das spez. Gewicht um so höher, da freie Säuren dasselbe reduzieren:

2. durch intensivere Reaktionen mit den Säuren;

3. die Elaidinreaktion bedarf längerer Zeit als bei den Olivenölen europäischer Provenienz;

4. durch höheren Gehalt an freien Säuren;

5. durch größere Jodabsorption, wahrscheinlich herrührend von höherem Oleïngehalt; in diesem Punkte unterscheiden sich im allgemeinen die amerikanischen Fette von fremden Fetten, so hat z. B. amerikanisches Schweinefett eine Jodabsorption von 60 bis 62 Proz., englisches dagegen von 51,5 bis 62 Proz.; Klima und Boden scheinen wichtige Faktoren zu sein bezüglich der Zusammensetzung von Fetten und Ölen;

6. die Fettsäuren der amerikanischen Öle sind bei + 20° C. viscide Fluida, in welchen die bei höheren Temperaturen schmelzenden Säuren suspendirt sind; die Fettsäuren der europäischen Öle sind bei + 20° C. fest; die Fettsäuren der amerikanischen Öle erscheinen mikroskopisch in Prismenform, die der euro-

päischen Öle mehr in kugeligen Formen.

Die näheren Details der Untersuchungen sind in den Tabellen ersichtlich:

| Art des Öles  | Elaidin-<br>Reaktion                                    | Trübung<br>der Öl-<br>Eisessig-<br>Mischung<br>Cels. | Jod-<br>Absorption<br>Proz.         | Saponi-<br>fications-<br>Āquivalent | Freie<br>Säuren<br>Proz.     | Schmelz-<br>punkt<br>der freien<br>Säuren<br>O Cels. |
|---|---|--|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|--|
| Amerikanische<br>Öle:<br>Kimball<br>Cooper, erste Pres- | blafsgelb,  | 58   | 88,27                               | 295,1                               | 8,33                         | 21—23  |
| Sung  | fest in 2-3<br>Stunden                                  | 81<br>73   | 88,69<br>88,09                      | 294,2<br>295,3                      | 1,51<br>2,96                 | 20—22<br>19—22                                       |
| Frem de euro-<br>päische Öle:<br>Mottet                 | blafsgelb,<br>fest in 2<br>Stunden                      | 85<br>79<br>84<br>u. 86                              | 80,13<br>81,31<br>83,45<br>u, 85,88 | 294,2<br>291,7<br>292,0<br>u, 292,5 | 0,97<br>0,69<br>1,09<br>1,09 | 26—28<br>25,5—27<br>25—27<br>25—26                   |
| Andere Öle:<br>Salatöl<br>Baumwollensamen-<br>öl        | gelbeFlüssig-<br>keit mit sehr<br>geringem<br>Bodensatz | 69<br>82   | 104,51                              | 294,5<br>286,5                      | 2,92<br>0,14                 | 30—32<br>36—38                                       |

|                      | !                                      | Spez.                       | Schwef                           | Schwefelsäure                   | -                                    | Silbernitrat                                     | nitrat   | Gold-                         |
|----------------------|--|-----------------------------|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|--|--|-------------------------------|
| Art des Öles         | Farbe<br>des Öles                      | Gewicht<br>bei<br>+15,5° C. | vor<br>dem Um-<br>schütteln      | nach<br>dem Um-<br>schütteln    | Salpeter-<br>säure                   | nach<br>15<br>Minuten                            | nach<br>1<br>Stunde                            | chlorid<br>nach 20<br>Minuten |
| Standard             | farblos bis<br>blafsgelb,<br>blafsgrün | 0,9136<br>bis 0,917         | gelb, grün<br>oder<br>blafsbraun | hellbraun<br>oder<br>olivengrün | farblos,<br>gelblich od.<br>grünlich | ohne<br>Reaktion                                 | dunkler<br>Nieder-<br>schlag                   | ohne<br>Reaktion              |
| Kimball              | kaum<br>gelblich                       | 0,91747                     | gelblich-<br>braun               | dunkel-<br>braun                | bräunlich                            | schwach<br>grün                                  | grünlich,<br>fest                              | Gold-<br>fällung              |
| Cooper, 1. Pressung  | schwach<br>gelb                        | 0,91797                     | gelblich-<br>grün                | braun                           | wenig<br>bräunlich                   | braun  | dunkelgrau,<br>braun, viscid                   | Gold-<br>fällung              |
| Cooper, 2. Pressung. | goldgelb                               | 0,91767                     | grün                             | braun                           | wenig<br>bräunlich                   | grün   | grünlich,<br>fest                              | keine<br>Reaktion             |
| Fremde Öle:          |  |                             |                                  |                                 |                                      | :  |  | 9                             |
| Mottet               | goldgelb                               | 0,91510                     | gelblich-<br>grün                | oliven-<br>farbig               | senwaen<br>gelb                      | gran   | grunnen,<br>viscid                             | onne<br>Reaktion              |
| Rae Ia.              | goldgelb                               | 0,91718                     | grün                             | oliven-<br>farbig               | gelb<br>schwach                      | grün   | grün,<br>viscid                                | ohne<br>Reaktion              |
| Rae Ha               | grün                                   | 0,91696                     | braun                            | dunkel-<br>braun                | braun                                | grün   | grün,<br>viscid                                | purpur-<br>farben             |
| Lucca                | goldgelb                               | 0,91554                     | gelblich-<br>braun               | braun                           | schwach<br>gelb                      | grün   | grün,<br>viscid                                | ohne<br>Reaktion              |
| Salatöl              | gelb                                   | Maron                       | rot                              | leicht<br>rotbraun              | rotbraun                             | cuerst rotfarbig,<br>dann grüner<br>Niederschlag | granschwarz,<br>dick                           | rot                           |
| Baumwollensamenöl.   | goldgelb                               | 0,92303                     | gelblich-<br>rot                 | leicht<br>rotbraun              | rotbraun                             | dunkelbrauner<br>Niederschlag                    | grün, viscid,<br>dunkelbrauner<br>Niederschlag | rot                           |

Wie aus den Untersuchungen hervorgeht, sind bei der Prüfung von Olivenöl besonders folgende Prüfungen anzustellen:

1. die Bestimmung des spez. Gewichts,

2. die Elaidinreaktion,

3. Jodabsorption,

4. Bestimmung des Schmelzpunktes der fetten Säuren.

Die Resultate dieser 4 Bestimmungen lassen in den meisten Fällen zweifellos erkennen, ob ein Öl verfälscht ist, und lassen Schlüsse ziehen auf die Natur des Verfälschungsmittels. (Amer. Journ. of Pharm. May 1889, Vol. 61, No. 5.)

L. R.

## C. Bücherschau.

Von der "Gaea", Centralorgan zur Verbreitung naturwissenschaftlicher und geographischer Kenntnisse, herausgegeben von Dr. H. Klein, sind in bekannter regelmäßiger Folge das 5., 6. und 7. Heft ausgegeben. Sie bringen, wie bisher, eine Reihe von interessanten, belehrenden Abhandlungen aus dem Bereiche der Naturwissenschaften und berichten über die neuesten Arbeiten und Forschungen, welche auf diesen Gebieten vorliegen. Ich kann mich hier auf eine kurze Inhaltsangabe beschränken. Im 5. Heft erörtert G. A. Hirn in Colmar die Bewohnbarkeit der Weltkörper, bespricht dabei die diese Frage behandelnden wichtigeren Arbeiten von Oerstedt, Flammarion, Laplace und anderer populärer Schriftsteller und gelangt am Schlusse bezüglich der Bewohnbarkeit zu dem allgemeinen Satze, daß dazu erforderlich: 1. die Anwesenheit von Wasser im flüssigen Zustande, 2. eine mittlere Temperatur über 0° unserer Thermometerskala und 3. die Gegenwart einer Atmosphäre, die hinreichend dicht ist, um die Oberfläche des Weltkörpers vor der dauernden Erkältung unter 00 zu schützen. Er nimmt an, dass diese Bedingungen in vielen Fällen erfüllt sein können. Franz Bendt berichtet über eine neue Elektricitätsquelle, Dr. Buchner über die tönenden Felsen in der Bretagne, S. 271 bis 276 wird auf Grund eingehender Versuche die Wirkungsweise der Blitzableiter besprochen, auf die bei Anlage derselben zu beachtenden Momente hingewiesen und ihre Nützlichkeit hervorgehoben. Weitere Aufsätze behandeln die äquatoriale Schneegrenze, die antike Stundenangabe und das ligurische Erdbeben von 1887. Im 6. Hefte finden wir eine Beschreibung der gefahrvollen südafrikanischen Expedition des Dr. Holup von der Kapstadt in das Land der Maschukulumbe. (Mit 3 gelungenen Abbildungen.) Dr. Jordan berichtet über die neuesten, das Wesen der Elektricität betreffenden Aufschlüsse. S. 319 bis 355 wird auf Grund der von Dr. Brieger-Berlin ausgeführten Untersuchungen die Bildung von Ptomainen und Toxinen besprochen. Am Schlusse bringt der Herausgeber ein Lebensbild des jüngst verstorbenen bedeutenden russischen Entdeckungs- und Forschungsreisenden Prshewalski. Das 7. Heft beginnt mit dem Abdruck eines von H. Mayr im deutsch-österreichischen Alpenverein gehaltenen Vortrages über den Brenner, die bekannteste Alpenstrasse von Deutschland nach Italien. In lebendiger Sprache werden zunächst die harten Kämpfe der Bergvölker mit den Römern um dieselbe, die im vorigen und laufenden Jahrhundert zwischen Franzosen und den Bayern geführten, geschildert, dann aber die Eindrücke hervorgehoben, die

eine Wanderung über diesen an Naturschönheiten so überreichen Pafs hinterliefs. Prof. Dr. Buchner liefert eine Beschreibung der durch die Franzosen im südlichen Algerien angelegten artesischen Brunnen, der an das Vorhandensein eines großen unterirdischen Wasserbehälters gebundenen Oasen und des Landes selbst. (Beigegeben sind 8 nach Photographien gezeichnete Bilder von Brunnen und Oasen.) Weiter finden wir einen der "Pharm, Rundschau" entnommenen Abdruck über die Anwendung des Mikroskops bei chemischen Untersuchungen, von Prof. Hanshofer. Über das Wesen der Elektricität und des Erdmagnetismus schreibt J. J. Gilles, über die "Erfindung der Galvanoplastik" W. Stofs und über den nautischen Unterricht Kapitän Ihnken. Der astronomische Kalender ist, wie bisher, den Heften beigegeben und unter den Rubriken "neue naturwissenschaftliche Beobachtungen, vermischte Nachrichten, Litteratur" den Anforderungen Rechnung getragen.

Die natürlichen Pflanzenfamilien nebst ihren Gattungen und wichtigeren Arten, insbesondere den Nutzpflanzen, bearbeitet von den Herren Professoren A. Engler und K. Prantl.

Vorliegen die Lieferungen 29 bis 32 inkl. Die erstere — Bogen 7 bis 9, 2. Abteilung, III. Teil. — bringt zunächst die Fortsetzung der ausschließlich den Tropen zugehörigen Monimiaceae. Darauf folgen die Lauraceae — 66 Einzelbilder in 9 Figuren —, die insofern eine wesentlichere Bedeutung für uns haben, als eine größere Anzahl von Gattungen zu dieser Familie zählen, die verschiedene medizinische Drogen und für den Haushalt wichtige Gewürze liefern. Die Besprechung erfolgt in der bekannten Anordnung: Litteraturnachweis, Merkmale, Vegetationsorgane, anatomisches Verhalten, Blütenverhältnisse, Bestäubung, Frucht und Samen, geographische Verbreitung etc. etc.

Die Familie enthält zwei Unterfamilien, I. die Persoideae und II. die Lauroideae. Über die Nutzpflanzen - den Camphor-, Zimt- und Lorbeerbaum - wird eingehend berichtet. Als dritte Familie schließen sich an die 4 Gattungen und ca. 20 Arten umfassenden, in den Tropen beider Atmosphären verbreiteten Hermandiaceae — 7 Einzelbilder in 1 Figur —. Alle drei sind bearbeitet von E. Pax-Breslau. Die Lieferung schliefst ab mit der Besprechung der Papaveraceae von K. Prantl und J. Kündig (45 Einzelbilder in 14 Figuren), die fast ausschliefslich dem außertropischen Florengebiet angehören. Unterschieden werden I. die Hyperoideae, II. die Papaveroideae, III. die Fumaroideae.

Die 30. Lieferung - Bogen 10 bis 12, 1. Abteilung, III. Teil - fährt in der Behandlung der Proteaceae (Engler) fort und schliefst diese, die unter 30 bis 50 aufgeführten Gattungen mit den ihr zugehörigen Sektionen scharf charakterisierend, ab. Den weiteren Inhalt der Lieferung nehmen die Loranthaceae — mit 202 Einzelbildern in 29 Figuren —, gleichfalls von A. Engler bearbeitet, in Anspruch, meist halbparasitische Sträucher, welche, durch Saugorgane verschiedener Art mit den Leitungsgeweben anderer Holzgewächse verbunden, von diesen zum Teil ihre Nahrung beziehen. Ihr anatomischer Bau wird eingehend erörtert und durch die zahlreichen, vortrefflichen Einzelbilder das Verständnis erleichtert, ebenso werden die Keimung, die Entwickelung des Embryo, die Verbindung mit dem Substrat ausführlich besprochen. Die Familie findet in den tropischen und subtropischen Ländern ihre größte Verbreitung, im gemäßigten Europa ist sie nur spärlich vertreten, in kalten, trockenen und baumlosen Gebieten fehlen sie gänzlich.

Unterschieden werden I. die Loranthoideae mit 10 Gattungen, von denen nur Loranthus wenige außertropische Arten enthält, II. die Viscoideae, von denen die ersten 5 Gattungen in dieser Lieferung charakterisiert werden.

Die 31. Lieferung — Bogen 1 bis 3, 1. Abteilung, III. Teil — beginnt mit den Phytolaccaceae (von Heimerl-Sechshaus bei Wien) — 16 Einzelbilder in 4 Figuren -. Dieselben sind amerikanischen Ursprungs, in subtropischen und gemäßigten Landstrichen weniger verbreitet, einige Gattungen — Rivina und Phytolacca — nach der alten Welt verschleppt. Die Familie wird in 6 Unterfamilien geteilt und umfasst nur 22 Gattungen und auch wenige Arten. Bekannter ist Phytolacca decandra L., aus deren Beerenfrucht ein dunkelroter Saft gewonnen wird, der zum Färben von Liqueuren, Weinen und geräucherten Fleisch- und Zuckerwaren benutzt Die Nyctaginaceae (von A. Heimerl) - 34 Einzelbilder in 6 Figuren — sind vorzugsweise in Amerika einheimisch. medizinische oder technische Verwendung finden dieselben nicht, zeigen aber einen großen Gehalt von Calciumoxalat-Krystallen. Hierauf folgen die Aczoaceae (Ficoideae, Mesembrianthemaceae), bearbeitet von E. Pax — mit 37 Einzelbildern in 9 Figuren -. Sie sind Bewohner der Tropen und subtropischen Gebiete, lieben zum Teil trockenes, sandiges Gebiet, so gegen 300 Arten in Afrika, zum Teil maritime Klimate (Mesembrianthemum). Mit einer Übersicht der zahlreichen Gruppen und Gattungen und Charakteristik derselben schließt die Lieferung. In der folgenden wird zunächst die Besprechung der Loranthaceae zu Ende geführt, dann folgen die Myzodendraceae — 17 Einzelbilder in 1 Figur — mit der einzigen, gleichnamigen, in Südchile vorkommenden parasitischen Gattung, und die Santalaceae — 67 Einzelbilder in 14 Figuren —, bearbeitet von Hieronymus-Breslau. Letztere sind in den Tropen und in den gemäßigten Zonen einheimisch, in Europa besonders durch die Gattung Thesium vertreten. Mit dieser Familie nahe verwandt sind die am Kap der guten Hoffnung in einer Gattung und wenigen Arten auftretenden Grabbiaceae. Den Rest der Lieferung nehmen die Olacaceae - 44 Einzelbilder in 8 Figuren -, bearbeitet von Engler, ein. Die Familie ist fast ausschliefslich tropisch, meist Sträucher und Bäume, deren Stämme als Nutzholz Verwendung finden. Juni 1889.

Bertram.

Encyklopädie der Naturwissenschaften, herausgegeben von Prof. Dr. W. Förster etc. — Erste Abteilung, 58. Lieferung, enthält: Handbuch der Botanik. 23. Lieferung. — Breslau, Eduard Trewendt, 1888. — 118 S. in gr. 8°.

Vorliegende Lieferung bringt den Schluss von Prof. Dr. A. Schenk's hervorragender Abhandlung "Die fossilen Pflanzenreste", indem sie die Gymnospermen (Koniferen und Gnetaceen) zu Ende führt, dann, zu den Angiospermen übergehend, die ziemlich schwach vertretene Gruppe der Monokotylen behandelt um schliefslich die um so umfangreichere Abteilung der Dikotylen, der Anordnung Eichler's folgend, zur Darstellung zu bringen. Näher auf den reichen Inhalt einzugehen, müssen wir uns hier versagen, doch können wir den Wunsch nicht unterdrücken, daß der Herr Verleger eine Separatausgabe herstellen möge, damit diese hochinteressante Abhandlung den weitesten Kreisen zugänglich gemacht werde.

Es folgt der Anfang eines Aufsatzes über "Die Pilze", von Prof. Dr. W. Zopf, des durch seine früheren Beiträge "Spaltpilze" und "Schleimpilze" rühmlichst bekannten Mitarbeiters der Encyklopädie. In dieser

neuen Abhandluug behandelt Verfasser die Pilze im engeren oder eigentlichen Sinne, nämlich diejenigen chlorophyllosen Thallus-pflanzen, welche ihr vegetatives Organ in Form eines Mycels ausbilden (Eumyceten). Zahlreiche Abbildungen in vorzüglicher Ausführung veranschaulichen das in dem I. Abschnitt gebotene Material, welches sich über die Morphologie der Organe verbreitet.

Zweite Abteilung, 49. und 50. Lieferung, enthalten: Handwörterbuch der Chemie. 29. und 30. Lieferung. — Breslau, Eduard Trewendt, 1888. — 128 und 118 S. in gr. 8°.

Inhalt der 29. Lieferung: Schlufs des Artikels "Laktone und Laktonsäuren (S. 385 bis 392) von O. Jacobsen. "Lanolin" (S. 392 bis 394) von Liebreich. "Lanthan" (S. 394 bis 400) von R. Biedermann. "Legierungen" (S. 400 bis 411) von R. Biedermann. "Leuchtgas" (S. 411 bis 442) von H. Drehschmidt. "Licht" (S. 443 bis 509) von E. Wiedermann. Lithium" (S. 509 bis 512) von R. Biedermann.

mann. "Lithium" (S. 509 bis 512) von R. Biedermann. Lieferung 30, welche den VI. Band des "Handwörterbuchs der Chemie" zum Abschluß bringt, enthält den Schluß des Artikels "Lithium" (S. 513 bis 524). Es folgen: "Lösungen" (S. 524 bis 614) von E. Wiedemann. "Lymphe" (S. 614 bis 619). "Register zu Band VI" (S. 619 bis 624). — Auch diese beiden Lieferungen, denen, soweit es zum Verständnis nötig erschien, gute Illustrationen beigegeben sind, lassen wiederum den hervorragenden wissenschaftlichen und praktischen Wert dieses Handwörterbuches der Chemie deutlich erkennen. A. Geheeb.

Notizen zur Prüfung der Arzeneimittel, mit Berücksichtigung der Herausgabe einer neuen österreichischen Pharmakopöe, von Alois Kremel, Beamter der k. k. Hof-Apotheke in Wien. Wien, k. k. Hof buchhandlung

W. Frick, 1889. Preis 4 Mark.

Das vorliegende Werk, 158 Druckseiten Lexikonformat umfassend, ist ein Sonderabdruck aus der in Wien erscheinenden Zeitschrift "Pharmaceutische Post", in welcher der Verfasser seit etwa 3 Jahren seine Notizen zur Prüfung der Arzeneimittel veröffentlichte. Diese Notizen beziehen sich zwar zunächst auf die österreichische Pharmakopöe, die in nächster Zeit in neuer Auflage erscheinen soll, sie sind zugleich aber von so allgemeinem Interesse, dass das "Archiv" oft Gelegenheit genommen hat, über dieselben zu berichten. Von größeren Arbeiten sind die über Extrakte, über Harze und Balsame, über ätherische Öle und Tinkturen zu nennen; sehr erfolgreich hat sich ferner der Verfasser an der Auffindung neuer Methoden zur Wertbestimmung der Drogen (Radix Columbo, Radix Ipecacuanhae, Succus Liquiritiae, Guarana etc.) beteiligt.

Allen denen, die sich für die Neubearbeitung der Deutschen Pharmakopöe interessieren, kann die Anschaffung der Kremel'schen "Notizen"

aufs beste empfohlen werden.

Dresden.

G. Hofmann.

Emil Erlenmeyer's Lehrbuch der organischen Chemie. 8. Lieferung. Redigiert von Dr. Otto Hecht, Professor am Realgymnasium in Würzburg. Leipzig und Heidelberg, C. F. Winter'sche Verlagshandlung. 1889.

Die vorliegende 8. Lieferung von Erlenmeyer's Lehrbuch, welches bekanntlich dem Prinzipe der Arbeitsteilung huldigt, aber trotzdem nur äusserst langsam voranschreitet, bildet die Schlusslieferung des

2. Bandes, welcher die Verbindungen der Gruppen C<sub>4</sub> und C<sub>5</sub> umfast. Die 5. Lieferung, bezw. die erste dieses Bandes, erschien im Frühjahre 1885!

Diese 8. Lieferung beschliefst die Behandlung der Kohlenstoffverbindungen der Gruppe C5, und zwar werden besprochen die Verbindungen des Pentonyls C5H5, Pentuns C5H4, Pentunyls C5H3, Pentaïns C5H2, und Pentaïnyls C5H1. Ihnen reihen sich an die Kohlenstoffverbindungen der Gruppe C5, welche von der Stufe C5H10 Amylen sich ableiten, die III Verbindungen des Tiglyls C5H9, Tiglens C5H8, Tiglenyls C5H5, Tiglins C5H6, Tiglinyls C5H4, Tiglonyls C5H3, Tigluns C5H2, Tiglunyls C5H1, und des Pentacarbens C5.

Dann folgen die Verbindungen der Stufe Valerylen  $C_5H_8$ , die Derivate des Pentolyls  $C_5H_7$ , Pentolens  $C_5H_6$ , Pentolenyls  $C_5H_5$ , Pentolins  $C_5H_4$ , Pentolinyls  $C_5H_9$ , Pentolons  $C_5H_9$ , Pentolonyls  $C_5H_1$ , und Pentacarbins. Zu dieser Stufe des Valerylens gehören die interessanten Derivate des Furfurans, Thiophens und Pyridins, welche äußerst exakt behandelt und mit

reichhaltigstem Litteraturnachweis versehen sind.

Den Schluss dieser Lieferung bilden die Kohlenstoffverbindungen der Stufe des Valylens C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>, die Valyl-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Verbindungen und die der

Stufe des Pentyluns C5H4.

Eine schleunigere Aufeinanderfolge der einzelnen Lieferungen, deren sehr gute Ausführung anerkannt werden muß, wäre dringend zu wünschen, und sei schließlich noch erwähnt, daß vorliegende Schlußlieferung des zweiten Bandes der Mitarbeit von F. Carl und A. Lipp sich erfreute. Geseke.

Dr. Carl Jehn.

Über das Wasserbinden der Malztrockensubstanz beim Lagern, beim Einteigen und beim Maischen und im Zusammenhange damit über die indirekten Extraktbestimmungsmethoden. Von Dr. W. Schultze. Wien 1889. Verlag der Österreichischen Versuchsstation für Brauerei und Mälzerei in Wien.

In vorliegender Schrift, welche ein Sonderabdruck aus den Mitteilungen der Versuchsstation für Brauerei und Mälzerei in Wien ist, beweist der Verfasser durch eine Reihe von Versuchen, daß trockenes Malz beim Einteigen mit Wasser einen Teil des letzteren bindet unter Freiwerden von Wärme, daßs während des Maischens von eingeteigtem Malzschrot eine abermalige Wasserbindung vor sich geht und daß dieses gebundene Wasser teils in die Substanz des Würzeextraktes, teils in die Substanz der Trebern eingeht.

Verfasser weist ferner nach, daß die allgemein gebräuchliche Annahme, 100 kg Malzschrot nähmen den Raum von 75 l ein, wonach also das spez. Gewicht des Malzschrotes = 1,333 und sein spez. Volumen = 0,75 wäre, falsch ist. 100 kg des Versuchsmalzschrotes nahmen im entlufteten Zustande bei 15° den Raum von 68,77 l ein.

Schliesslich bespricht Verfasser die drei üblichen indirekten Extraktbestimmungsmethoden; jedoch dürfte ein näheres Eingehen darauf an dieser Stelle wohl kaum angezeigt erscheinen.

Geseke. Dr. Carl Jehn.

Gratis und franco

sende ich auf Wunsch meinen antiquarischen Katalog No. 43:

### > Chemie und Pharmacie <

(Bibliothek des † Prof. H. Gutzeit in Jena).
Wertvolle Werke. — Billige Preise.

Oswald Weigel's Antiquarium, Leipzig.

### Wo herrscht Keuchhusten?



Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert Dr. Schmidt-Achert, Apotheker

in Edenkoben.

Extr. Filicis Ph. G. II.

Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders,

Blankenburg a/Harz. [11]

#### [3] Einwickelpapiere,

eleg. Farben, 5 Ko. frei M. 5. Oberwesel a. Rh. Fr. Reusch. Rhein- und Moselweine,

eigenes Wachstum.

### = Krebse =

à Schock von 2 bis 16 Mark, liefert streng reell die Krebs-Mästerei Ludw. Freyhoff, Schwedt a. 0.

# ungarische Blutegel

和特殊的特殊的特殊的特殊的特殊的特殊

105 Stück 4,25 Mark. Fracht u. Verpackung frei.

ALFR. KNIGGE, Exin i. Pos.

### Pa.baumwollene Scheuertücher (Aufnehmer)

mit lein. Kette, 60×90 cm, gesäumt, Mk. 6,50 pr. 20 Stück.

Mk. 6,50 pr. 20 Stück.

Putztücher aus Seiden-Abfall, bestes
Putzmaterial für Glas, Spiegel etc.,
40 × 50 cm. ges., Mk. 4,20 pr. 20
Stück; andere Grössen im Verhältniss, versendet gegen Nachnahme
Ed. Senft jr., Moers a. Rhein.

### Dragiren von Pillen

übernehmen nach langjährigen Erfahrungen und eigenem Verfahren

Hönig & Banhardt, Ottensen.



Verlag von **Friedrich Vieweg & Sohn** in **Braunschweig.**(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)
Soeben erschien:

Der Ursprung und die Entwickelung der

### organischen Chemie

von C. Schorlemmer,

Professor der organ. Chemie an der Victoria-Úniversität, Manchester. gr. 8. geh. Preis 5 Mark.



## Ehrhardt & Metzger,

Darmstadt, Elisabethenstr. 47.

Lager pharmaceutischer, chemischer, physikalischer, mineralogischer Apparate und Utensilien, echt böhmische Glaswaaren zum Gebrauch in Apotheken und chemischen Laboratorien.

Complette Einrichtungen für Apotheken, Laboratorien und Drogenhandlungen.

Chemische Präparate und Reagentien. Preisliste steht zu Diensten.

## Prof. Sommerbrodt's Kreosotcapseln

Engros.

gegen Lungentuberkulose empfohlen,

Export.

Capsulae gelatinosae elasticae et durae

and

Perles gelatineuses

[5]

empfiehlt

Wliner Cancular Fabr

Berliner Capsules-Fabrik, Berlin C., Spandauerstr. 76.

Älteste deutsche Capsules-Fabrik, gegründet 1835.

Ausstellungen 1888: Melbourne — Barcelona — Brüssel.

### Thermo-Alcoholometer, geaicht,

nach Vorschrift

der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission,

aus Jenaer Normalglas gefertigt.

- 1. Thermo-Alcoholometer nach Gewichtsprocenten, 10-67 in ½ Grad getheilt. . . . . . . . à Stück M. 9,50
- 2. **Dieselben** von 65—100 in <sup>1</sup>/<sub>5</sub> Grad getheilt à " , 12,00 empfiehlt

Georg Wenderoth, Cassel,

Georg Wenderoth, Hamburg, Niederlage: Scholvien-Passage 3. 1889. Juli. 2

### ARCHIV DER PHARMACIE.

#### Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XVI. Jahrgang, Bd. 227, Hft. 14. (3. Reihe, Bd. 27, Hft. 14.)

#### Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

berausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin. Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

#### Inhalt:

| Dr. Altons Langer, Über die Lycopodiumölsäure   |
|---|
| stoffstrom. 640  E. Reichardt, Quantitative Bestimmung von Jod durch Eisenchlorid und Verflüchtigung des Jods. 642  E. Reichardt, Chemische Untersuchung des Wassers der neuen Ottilien-) Quelle in Suhl in Thüringen 645  B. Monatsbericht.  Seite |
| E. Reichardt, Chemische Untersuchung des Wassers der neuen Ottilien-) Quelle in Suhl in Thüringen   |
| Ottilien-) Quelle in Suhl in Thüringen  |
| B. Monatsbericht.  Seite  |
| Seite   Seite   |
|   |
| Säurechloride auf Arsen- Bestimmung der Schwefel-   |
| trioxyd 649 säure b. Gegenwart v. Eisen 651   |
| von Formaldehyd 650 Erucasäure 652  |
| W. Ostwald, Über die Einheit der Atomgewichte 650  W. Dieff, Oxyd. d.Ricinölsäure 652  J. Bertram und E. Gilde-   |
| H.J. Wheeler u. B. Tollens, Löwig und W. Feit, Kalium-  |
| Uber Holzzucker und Holzgummi   |
| J. H. Washburnu. B. Tollens,<br>Krystallisiert. Rohrzucker aus probe und Vitali's Eiterprobe 653<br>L. Barth und J. Herzig.   |
| Mais  |
| A. Heffter, Einwirkung von R. Leipen, Caffeïn 654<br>Chloral auf Glukose 650 A. Hazura, Sonnenblumenöl. 654   |
| E. O. von Lippmann und C. A. Crampton, Borsaure als N. v. Klobukow, Uber Cadmiumsulfid  |
| Bestandteil der Pflanzen 651 C. Rammelsberg, Üb. Eisen-<br>F. Mylius und F. Foerster, cyanidverbindungen 655  |
| Löslichkeit v. Glas in Wasser 651   A. Michaelis und A. Mar-  |
| C. Stochr, Konstitution des<br>Ecgonins   |

|   | Seite  | 1.1 ·  | Seite  |
|---|--------|--|--------|
| Felix B. Ahrens, Über Mandragora-Alkaloide  | 655    | E. Eymonnet, Anwendung   | 600    |
| E. Schulze, Zur Kenntnis der  | , ,,,, | Dujardin-Beaumetz und  | ()()() |
| chem. Zusammensetzung der Pflanzenzellmembranen                                       | 65G    | G. Bardet, Uber die physiologische Wirkung u. therapeut.                                       |        |
| H. Boddé, Zur Unterscheidung  |        | Verwendung des Methylacet-   | (*(*,* |
| des Resorcins v. Carbol- und Salicylsäure   | 656    | anilids, genannt Exalgin J. Straus, Über Impfung geg.  |        |
| E. List, Herm. Kämmerer,<br>Ludwig Pfeiffer. Egger                                    |        | Rotzkrankheit  | 567    |
| und Möslinger, Wein   | 657    | A. Bidet, Uber den Einfluß des Thiophens und seiner Ho-  |        |
| Julius Mattern, Verwendung<br>d. Borsäure z. Konservierung                            |        | mologen  | 667    |
| von Nahrungsmitteln Paul Zipperer u. J. Moeller,                                      | 658    | J. Meunier, Verbindung des<br>Mannits mit den Aldehyden  |        |
| Thee und Kakao  |        | d. Fettreihe; Athylidenacetal des Mannits  | 665    |
| F. W. Stoddart, Pfeffer<br>T.F. Hanausek. Kaffeebolmen                                |        | Lindet, Bemerkungen über d.  |        |
| Leroy W. McCay, Über die  |        | Verzuckerung durch Diastase<br>La Harpe und Frédéric   | רנונו  |
| Einwirkung von Schwefel-<br>wasserstoff auf Arsensäure                                | 659    | Reverdin, Modifikation des<br>Bunsen'schen Apparates zur                                       |        |
| L. Mund, Darstellung von Am-<br>moniak und Chlor mittels                              |        | Bestimmung des Mangan-   | 1000   |
| Chlorammonium   | 660    | La Harpe und Frédéric  | 669    |
| George M. Beringer, Man-<br>delölsorten   | 661    | Reverdin, Nachweis des   | cen    |
| Berthelot, Über Bildung von<br>Stickstoffverbindungen währ.                           |        | Kohlenoxyds in der Luft Léon Soubeiran, Sago und   | 00;7   |
| langs. Oxydationsprozesse   | (;(;4  | Sazogewinnung auf Borneo .   | 669    |
| A. Carnot, Eine neue Methode<br>d. quantitativen Bestimmung                           |        | Ed. Landrin, Analyse der<br>Chinarinden; relative Löslich-                                     |        |
| des Lithiums  | 664    | keit ihrer Bestandteile in<br>Wasser, Alkohol und ver-   |        |
| Metalllegierungen als Ersatz  | ces    | dünnter Salzsäure  | 670    |
| für Stahl   |        | van Romunde, Chinapflan-<br>zung in Java   |        |
| Blau oder Vestorius-Blau  | 665    | Day, Loco-weed   | 67I    |
| C. E  | Büch   | erschau.   |        |
|   | Seite  |  | Seite- |
| Der Ursprung und die Ent-<br>wickelung der organ. Chemie,<br>von C. Schorlemmer. Pro- |        | Der Bau, Betrieb und die Re-<br>paraturen der elektrischen Be-<br>leuchtungsanlagen. Ein Leit- |        |
| fessor der organ. Chemie  |        | faden für Monteure, Werk-  |        |
| an der Victoria - Universität<br>Manchester   | 671    | meister, Techniker etc. Von<br>F. Grünwald, Ingenieur  | . 67:  |
|   |        |  |        |
| Van diagon Zaitealwift aveal  | ainan  | monatlish zwei Hafta voit 2-3 Re   | veran  |

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte vom 2-3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgyung 18 M.

Alle Beiträge für das "Archiv" sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inscrate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstraße No. 3/4, einzusenden.

### ARCHIV DER PHARMACIE.

27. Band, 14. Heft.

### A. Originalmitteilungen.

### Mitteilungen aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.

### Über die Lycopodiumölsäure.

Von Dr. Alfons-Langer.

Eine in Warschau (1889) von A. Bukowski in russischer Sprache erschienene Dissertation "Über die einzelnen Bestandteile des Bärlappsamenöles" (Chem.-Ztg. 1889, No. 21, S. 174) gibt im Gegensatz zu der von mir unter dem Titel "Über Bestandteile der Lycopodiumsporen" veröffentlichten Arbeit1 einen präciseren Ausdruck für die Zusammensetzung des Öles. Bukowski untersuchte ein Öl aus völlig frischen Sporen, die im Gouvernement Woronesch2 gesammelt waren, während ich die selbst gewonnenen Öle käuflicher Handelswaren analysierte. Hieraus dürften sich manche, jedoch nicht sämtliche, verschiedenen Resultate erklären lassen. Bukowski fand das Öl neutral reagierend, mit einem Prozentgehalt von 8,23 Glycerin. Die von mir dargestellten Öle aus verschiedenen käuflichen Sporen (Extraktionsmittel Chloroform) reagierten stets sauer und gaben wechselnde Mengen Glycerin. Aus diesen Erscheinungen schloß ich, daß im frischen Öl aus frischen Sporen alle Säuren des Öles wahrscheinlich als Glyceride<sup>3</sup> enthalten sind.

Bukowski hat die prozentische Zusammensetzung des Öles festgestellt.<sup>4</sup> Nach ihm enthalten die Sporen 48,5 Proz. fettes Öl, welches besteht aus:

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Archiv d. Pharm. 1889, März<sup>2</sup>, p. 241, und April<sup>1</sup>, p. 289.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Dissertation Bukowski, S. 5.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Archiv 1889, p. 298.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Dissertation Bukowski, p. 38.

| 1. | Phytosterin $C_{25}H_{42}O$                                | 0,3   | Proz. |
|----|--|-------|-------|
| 2. | Lycopodiumsäure $C_{18}H_{36}O_4$                          | 2,0   | 27    |
| 3. | Oleïnsäure $\mathrm{C_{18}H_{34}O_2}$                      | 80,0  | 22    |
| 4. | Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$                             |       |       |
|    | Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$                             | 3,0   | 27    |
| 6. | Palmitinsäure $\mathrm{C}_{16}\mathrm{H}_{32}\mathrm{O}_2$ |       |       |
| 7. | Glycerin   | 8,2   | 27    |
| 8. | Verlust  | 6,5   | 27    |
|    |  | 100.0 | Proz. |

Den Hauptbestandteil des Öles bildet hiernach die zu 80 Proz. gefundene Ölsäure:  $C_{18}H_{34}O_2$ . Ich mußte dieser Säure, welche ich zu 80 bis 86,67 Proz.¹ fand, die empirische Formel  $C_{16}H_{30}O_2$  zusprechen und sie bezüglich ihrer Konstitution als  $\alpha$ -Decyl- $\beta$ -isopropylakrylsäure bezeichnen. Bukowski's mit I bezeichnete Elementaranalysen² stimmen mit den Resultaten der meinigen überein, die unter II und III aufgeführten Prozente dagegen nähern sich dem prozentischen Ausdruck für  $C_{18}H_{34}O_2$ .

| Bukowski<br>I<br>Proz.<br>C 75,04<br>H 11,69 | $egin{array}{l} { m Langer} \\ { m Mittelzahlen}^3 \\ { m Proz.} \\ { m 75,47} \\ { m 11,65} \end{array}$ | Berechnet aus $C_{16}H_{30}O_2$ Proz. $75,59$ 11,81 | Berechnet aus<br>C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub><br>Proz.<br>76,59<br>12,05 |
|--|---|---|--|
| 11,00  | ,   | owski   | 22,00  |
|  | H4  | <b>Ⅲ</b> <sup>4</sup>                               |  |
|  | Proz.   | Proz.   |  |
|  | C 76,28   | 76,44   |  |
|  | H 11,86   | 11,98   |  |
| Bukowski<br>I                                | Langer<br>Mittelzahlen <sup>3</sup>   | Berechnet aus $\mathrm{C_{16}H_{29}AgO_2}$          | Berechnet aus<br>C <sub>18</sub> H <sub>83</sub> AgO <sub>2</sub>                          |
| Proz.  | Proz.   | Proz.   | Proz.  |
| Ag 28,99                                     | 29,17   | 29,91   | 27,76  |
|  | Buk   | owski   |  |
|  | П   | $\mathbf{m}$  |  |
|  | Ag 28,78  | 28,44.  |  |

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Archiv 1889, p. 298.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Dissertation Bukowski, p. 30, 31 und 32.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Archiv 1889, S. 250.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Objekt, dargestellt aus dem umkryst. Baryumsalz.

Um für die flüssige Lycopodiumölsäure, welche zu 80 Proz. im Öl enthalten ist, die Formel C18H34O2 festzustellen und sie mit Oleïnsäure zu identifizieren, hat Bukowski leider nur drei Elementaranalysen der freien Säure und die blofse Bestimmung der Metalle Na, Ba, Zn und Ag in den entsprechenden Salzen ausgeführt. Die zur Erkenntnis der Konstitution einer ungesättigten Fettsäure wichtigen Spaltungs- und Oxydationsprodukte hat er nicht dargestellt. Bei der vorsichtigen Oxydation mit Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung erhielt ich eine Dioxypalmitinsäure<sup>1</sup> mit dem Schmelzpunkt 1130. Dieser Dioxypalmitinsäure und der Art des Verlaufes der Oxydation, bei welcher diese Säure entstand, verdankte ich erst die völlige Klarheit bezüglich Formel und Konstitution der flüssigen Lycopodiumölsäure. Die Arbeiten über Oxydation ungesättigter Fettsäuren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung von Hazura und Grüßner, Gröger und Saytzeff2 konnten meiner Untersuchung nicht förderlich, beziehungsweise mir nicht bekannt sein, da die Ausführung derselben bereits in den Beginn des Jahres 1887 fiel. Um so mehr gewinnt die Formel  $C_{16}H_{30}O_2$  für die flüssige Lycopodiumölsäure an Wahrscheinlichkeit bezw. Gewißheit.

Nach den obengenannten Verfassern gibt Ölsäure  $(C_{18}H_{34}O_2)$  bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat als erstes Oxydationsprodukt die Dioxysäure der im Kohlenstoffgehalt entsprechenden Säure aus der homologen Reihe der Essigsäure, nämlich Dioxystearinsäure:  $C_{18}H_{36}O_4$ , indem sich zwei Hydroxylgruppen addieren. Diese aus Ölsäure erhaltene Dioxystearinsäure mit dem Schmelzpunkt 126,5 bis 131° steht aber ganz in demselben Verhältnis zur Ölsäure wie die von mir aus der flüssigen Lycopodiumölsäure ( $C_{16}H_{30}O_2$ ) erhaltene Dioxypalmitinsäure³ mit dem Schmelzpunkt 113° zur flüssigen Lycopodiumölsäure, wobei ich dahingestellt sein lassen muss, ob diese Dioxypalmitinsäure normaler oder isomerer Natur ist, da die Möglichkeit einer intermolekularen Umlagerung einerseits beim Schmelzen mit Alkali, andererseits bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung nicht ausgeschlossen ist. Wäre nun die flüssige Lycopodiumölsäure mit Oleïnsäure ( $C_{18}H_{34}O_2$ ) identisch, wie Bukowski durch die Elementaranalysen als bewiesen

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Archiv 1889, p. 264, Säure Y.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Ber. d. d. chem. Ges. XXII, Ref. 56, XX, Ref. 558, XVIII 1268, XXII 620.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Archiv 1889, p. 263 u. 264, Säure Y, p. 265 u. 291.

annimmt, so hätte bei der Oxydation Dioxystearinsäure, nicht Dioxypalmitinsäure resultieren müssen. Den Oxydationsvorgang unter Addition von zwei Hydroxylgruppen versuchte ich in folgenden Gleichungen¹ auszudrücken:

a)  $C_{16}H_{30}O_2 + O = C_{16}H_{29}(OH)O_2$ ,

 $\beta$ )  $C_{16}H_{30}O_3 + 2KOH + H_2O = 2KOH + C_{16}H_{30}(OH)_2O_2$ .

Beim Schmelzen der flüssigen Lycopodiumölsäure mit Ätzkali und Ätznatron resultierten Buttersäure, Essigsäure und Laurinsäure. Wurde der Schmelzprozes nur gelinde eingeleitet, so waren Buttersäure und Laurinsäure die Produkte. Oleïnsäure gibt aber beim Schmelzen Essigsäure und Palmitinsäure.

So wurde auf Grund der Summe sämtlicher Eigenschaften und Ergebnisse bei wiederholten Schmelzprozessen mit Alkali und Oxydationen mit Kaliumpermanganat in ätzalkalischer Lösung unter verschiedenen Bedingungen die flüssige Lycopodiumölsäure mit der empirischen Formel  $C_{16}H_{30}O_2$  und ihrer Konstitution nach als  $\alpha$ -Decyl- $\beta$ -isopropylakrylsäure, nicht als Oleïnsäure ( $C_{18}H_{34}O_2$ ) angesprochen.

# Über die Untersuchung von Zinn-Blei-Legierungen durch Bestimmung des spez. Gewichts.

Von Dr. O. Kleinstück in Zwätzen bei Jena.

Die Gehaltsbestimmung der Zinn-Blei-Legierungen durch das spez. Gewicht ist schon mehrfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, und es sind auch verschiedene Methoden der Bestimmung des spez. Gewichts in Anwendung gekommen, da das klassische Verfahren des Archimedes eine besondere Konstruktion der Wage und eine geübte Hand voraussetzt.

Seit längerer Zeit habe ich mich mit der Bestimmung des spez. Gewichts fester Körper beschäftigt und u. a. auch die für die Technik und das praktische Leben wichtigen Zinn-Blei-Legierungen in dieser Hinsicht untersucht.

Die vorliegende Arbeit enthält die Resultate meiner Untersuchungen; sie soll die Frage entscheiden, ob die von mir in dieser Zeitschrift ver-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Archiv 1889, p. 291.

öffentlichte Methode<sup>1</sup> zur Gehaltsbestimmung der genannten Legierungen geeignet ist. Außerdem soll sie einen, wenn auch nur sehr kleinen, Beitrag bilden zu der Frage, inwieweit die berechneten spez. Gewichte mit den gefundenen spez. Gewichten von Zinn-Blei-Legierungen übereinstimmen.

Das Prinzip der von mir erwähnten Methode besteht darin, daß man einen oben abgeschliffenen Cylinder, der mit einer aufgeschliffenen Glasplatte verschlossen wird, als Pyknometer benutzt. Die Einzelheiten des Verfahrens sind früher von mir ausführlich beschrieben worden, hier möchte ich nur darauf besonders aufmerksam machen, dass die Glasplatte, die nicht zu dünn sein darf, den Cylinder genau verschließen muß. Ein Übergreifen der Platte über den Rand des Cylinders ist dagegen nicht von Nachteil. Da die im Handel bezogenen Cylinder nicht immer der erwähnten Anforderung entsprechen, so schleife man in einem solchen Falle die Glasplatte mit etwas Schmirgel selbst auf den Cylinderrand auf und lasse sich diese kleine Mühe ja nicht verdrießen, denn mangelhaft schließende Cylinder taugen nichts, gut schließende aber genügen selbst weitgehenden Ansprüchen. Ein gut schließender Cylinder zeigt, nachdem man ihn im Wasser gefüllt und bedeckt hat, beim Herausnehmen niemals Luftblasen, die Platte haftet vermöge der Adhäsion ziemlich fest, man kann ihn sogar unbedenklich verkehrt halten. Um das Urteil über die Kenntnis der Fehlergrenzen dieser Methode zu erleichtern, habe ich die spez. Gewichte gleichzeitig nach der anerkannt genauesten Methode - mit der hydrostatischen Wage - ermittelt.

Von entscheidender Bedeutung ist natürlich die Frage, ob die spez. Gewichte der Zinn-Blei-Legierungen thatsächlich mit den sogenannten berechneten spez. Gewichten übereinstimmen. Diese Berechnungen gehen von der Voraussetzung aus, daß die Vereinigung der beiden Metalle zur Legierung ohne eine Volumenveränderung des Zinns und des Bleies erfolge, daß die Legierung selbst sich in die ser Beziehung also gerade so wie ein mechanisches Gemenge verhalte. A priori gibt es Gründe genug, diese Voraussetzung zu bezweifeln, sie ist auch wiederholt bestritten worden; entscheiden läßt sich die Frage über die Richtigkeit derselben aber nur durch zahlreiche

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> "Über die Bestimmung des spez. Gewichts fester Körper in größeren Mengen", diese Zeitschrift, 26. Band, Heft 4, 1888.

Versuche. Ich habe einige solcher Versuche ausgeführt und zwar so, daß ich den Zinn- und Bleigehalt verschiedener Legierungen gewichtsanalytisch feststellte und so nach Möglichkeit die Fehler beseitigte, welche sowohl beim Abwägen und Zusammenschmelzen der Metalle herbeigeführt wurden als auch durch den Umstand entstehen mußten, daß die Metalle selbst nicht vollkommen chemisch rein sind. Wird nun von solchen, ihrer Zusammensetzung nach bekannten Legierungen das spez. Gewicht möglichst genau ermittelt, so läßt sich sehen, ob und wie viel die auf Grund desselben berechnete von der durch die Analyse gefundenen Zusammensetzung der Legierung abweicht.

Die Legierungen, welche ich untersuchte, hatte Herr Zinngießermeister Hering in Jena mit dankenswerter Bereitwilligkeit zusammengestellt. Es waren cylindrische Blöcke von etwa 0.5 kg Gewicht. Nur das Zinn bestand aus Rohr von 1/4, das Blei aus einem Block von 3/4 kg Gewicht. Behufs der Analyse wurde zunächst die ganze Oberfläche der Legierung mittels eines Messers blank geschabt, dann wurde auf die gleiche Weise eine hinreichende Menge dünnster Metallspäne hergestellt und zur Untersuchung abgewogen. Zinn und Blei wurden in bekannter Weise mit Salpetersäure von einander getrennt, das Zinn als Oxyd, das Blei als schwefelsaures Salz gewogen. Da das letztere in Wasser nicht ganz unlöslich ist, so wurde die vom Zinnoxyd abfiltrierte Lösung des Bleisalzes samt dem Waschwasser bis eben zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen, und so das Blei aus einem möglichst kleinen Flüssigkeitsvolumen abgeschieden. Ein Zusatz von Alkohol wurde vermieden, um nicht etwa vorhandene und darin unlösliche Verunreinigungen zu fällen. Die Analysen ergaben folgende Resultate (siehe Tabelle auf Seite 631).

Im nachfolgenden werde ich immer die durch die Analyse gefundene Zusammensetzung zu Grunde legen, aber ohne Berücksichtigung der zweiten Decimalstelle, da für den vorliegenden Zweck die Angabe der Zusammensetzung bis auf 0,1 Proz. vollständig hinreichend ist.

Ehe ich die weiteren Resultate mitteile, wird es zweckmäßig sein, eine Tabelle folgen zu lassen, welche die berechneten spez. Gewichte der Zinn-Bleilegierungen enthält, und zwar in dem Intervall von 100 bis 60 Proz. Zinn von 1 zu 1 Proz., in dem folgenden Zahlenraum aber von 10 zu 10 Proz.

Das spez. Gewicht von Zinn und von Blei ist einer in "Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie", abgedruckten Tabelle entnommen

| Nummer der<br>Probe und Zu-<br>sammensetzung<br>nach Angabe<br>des Zinngießers | Zusammen-<br>setzung<br>auf Grund der<br>Analyse | Nummer der<br>Probe und Zu-<br>sammensetzung<br>nach Angabe<br>des Zinngießers | Zusammen-<br>setzung<br>auf Grund der<br>Analyse |
|--|--|--|--|
| I. Zinn 95 Proz.<br>Blei 5 "   | Zinn 94,12 Proz.<br>Blei 5,50 "<br>99,62 Proz.   | VI. Zinn 70 Proz.<br>Blei 30 "   | Zinn 70,54 Proz.<br>Blei 29,40 "<br>99,94 Proz.  |
| II. Zinn 90 Proz.<br>Blei 10 "<br>(Reichslegierung)                            | Zinn 90,51 Proz.<br>Blei 9,47 "<br>99,98 Proz.   | VII. Zinn 60 Proz.<br>Blei 40 "  | Zinn 59,60 Proz.<br>Blei 40,31 "<br>99,91 Proz.  |
| III. Zinn 85 Proz.<br>Blei 15 "  | Zinn 85,18 Proz.<br>Blei 14,47 "<br>99,65 Proz.  | VIII. Zinnrohr   | Zinn 99,85 Proz.                                 |
| IV. Zinn 80 Proz.<br>Blei 20 ,   | Zinn 79,37 Proz.<br>Blei 20,59 "<br>99,96 Proz.  | IX. Blei   | Blei 99,52 Proz.                                 |
| V. Zinn 75 Proz.<br>Blei 25 "  | Zinn 76,08 Proz.<br>Blei 23,75 ,<br>99,83 Proz.  |  |  |

(26. Jahrg. 3. Heft, p. 397, 1887). Beiläufig sei bemerkt, daß beide Tabellen nur im spez. Gewicht vom reinen Zinn und reinen Blei mit einander übereinstimmen, im übrigen aber größere oder kleinere Abweichungen zeigen; dies liegt daran, daß die auf Seite 632 gegebene Tabelle mit Ausnahme der Endglieder nur berechnete spez. Gewichte enthält, die andere dagegen aus älteren, von Kupffer ermittelten Versuchswerten berechnet worden ist. 1

Man sieht, wie mit dem Bleigehalt auch die Differenzen der spez. Gewichte je zwei aufeinander folgender Legierungen wachsen. Das Gesetz, welches diese Zunahme beherrscht, läßt sich aus den in meiner ersten Abhandlung entwickelten Formeln leicht ableiten: die Differenzen nehmen zu wie die Quadrate der ihnen zugehörigen spez. Gewichte. Hier interessiert uns aber vor allem die Frage:

"Wieviel wiegt eine Legierung im Wasser mehr oder weniger, wenn der Bleigehalt um 1 Proz. zu- oder abnimmt?"

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Foehr, Chem.-techn. Centralanzeiger 1886, p. 805; Rep. d. analyt. Chemie 6, p. 609.

Berechnete spez. Gewichte von Zinn-Blei-Legierungen.

| Zinn 0/0  | Blei   | Be-<br>rechnetes<br>spez.<br>Gewicht  | Differenz<br>für<br>1% Zinn  | Zinn<br>0/0  | Blei  | Be-<br>rechnetes<br>spez.<br>Gewicht   | Differenz<br>für<br>1% Zinn  |
|---|--|---|--|--|---|--|--|
| 100<br>99<br>98<br>97<br>96<br>95<br>94<br>93<br>92<br>91<br>90<br>89<br>88<br>87<br>86<br>85<br>84<br>83<br>82<br>81<br>80<br>79<br>78 | 0<br>1<br>2<br>3<br>4<br>5<br>6<br>7<br>8<br>9<br>10<br>11<br>12<br>13<br>14<br>15<br>16<br>17<br>18<br>19<br>20<br>21<br>22<br>23 | 7,291<br>7,317<br>7,344<br>7,370<br>7,397<br>7,424<br>7,451<br>7,506<br>7,534<br>7,562<br>7,591<br>7,619<br>7,648<br>7,677<br>7,706<br>7,735<br>7,765<br>7,765<br>7,784<br>7,855<br>7,816<br>7,816<br>7,916<br>7,916<br>7,947 | 0,026<br>0,027<br>0,026<br>0,027<br>0,027<br>0,027<br>0,028<br>0,028<br>0,028<br>0,029<br>0,029<br>0,029<br>0,029<br>0,029<br>0,029<br>0,030<br>0,031<br>0,031 | 76<br>75<br>74<br>73<br>72<br>71<br>70<br>69<br>68<br>67<br>66<br>65<br>64<br>63<br>62<br>61<br>60<br>50<br>40<br>30<br>20<br>10 | 24<br>25<br>26<br>27<br>28<br>29<br>30<br>31<br>32<br>33<br>34<br>35<br>36<br>37<br>38<br>39<br>40<br>50<br>60<br>60<br>70<br>80<br>90<br>100 | 7,978 8,009 8,041 8,073 8,105 8,138 8,170 8,203 8,237 8,270 8,304 8,338 8,372 8,407 8,442 8,447 8,513 8,885 9,291 9,736 10,226 10,768 11,370 | 0,031<br>0,031<br>0,032<br>0,032<br>0,032<br>0,033<br>0,033<br>0,034<br>0,034<br>0,034<br>0,035<br>0,035<br>0,035<br>0,035<br>0,036<br>0,039<br>0,046<br>0,051<br>0,057<br>0,063 |

Folgende einfache Betrachtung wird eine klare und bestimmte Antwort geben:

In Folge der Definition des Begriffes "spez. Gewicht" nimmt 1 g Zinn den Raum von  $\frac{1}{7,291}$  ccm, 1 g Blei aber den Raum von  $\frac{1}{11,37}$  ccm ein.

Denken wir uns nun aus  $100\,\mathrm{g}$  reinem Zinn  $1\,\mathrm{g}$  davon herausgenommen und  $1\,\mathrm{g}$  Blei dafür eingesetzt, so ist das Gewicht der Masse offenbar dasselbe geblieben, ihr Volumen aber hat sich um  $\left(\frac{1}{7,291}-\frac{1}{11,37}\right)$  ccm oder um 0,0492 ccm vermindert; denn mit  $1\,\mathrm{g}$  Zinn nehmen wir  $\frac{1}{7,291}$  ccm heraus, legen mit  $1\,\mathrm{g}$  Blei aber nur  $\frac{1}{11,37}$  ccm neu hinzu. Für jedes nachfolgende Gramm Zinn, das wir wegnehmen und durch eine gleiche Gewichtsmenge Blei ersetzen, wird —

wie ohne weiteres leicht ersichtlich ist — das Volumen der Masse um 0,0492 ccm vermindert werden. Mit jeder Volumenverminderung um 0,0492 ccm verdrängen aber auch die 100 g Legierung 0,0492 ccm Wasser weniger, mit anderen Worten: Mit jeder Zunahme von je 1 Proz. Blei wiegen 100 g Legierung im Wasser rund 0,05 g mehr. Wenden wir 1000 g Legierung an, so entspricht eine Zunahme von 1 Proz. Blei in der Zusammensetzung einer Gewichtszunahme im Wasser von 0,492, also rund von 0,5 g. Kennt man nun die Empfindlichkeit seiner Wage und die Genauigkeitsgrenze der Untersuchungsmethode, so kann man im voraus sagen, welchen Fehler man zu erwarten hat.

Diese Betrachtung läßt sich leicht verallgemeinern. Haben die beiden Legierungsmetalle das spez. Gewicht  $\mathbf{s}_1$  und  $\mathbf{s}_2$  und beträgt ihr konstant bleibendes Gesamtgewicht (in Grammen ausgedrückt)  $\mathbf{p}$ , so ist die durch eine Veränderung in der Zusammensetzung um 1 Proz. herbeigeführte Volumenveränderung  $\mathbf{v}$  (in Kubikcentimetern) gegeben durch die Formel:

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{100} \cdot \left( \frac{1}{\mathbf{s}_1} - \frac{1}{\mathbf{s}_2} \right).$$

Gleichzeitig drückt dieser Wert in Grammen die Gewichtsveränderung aus, welche die Legierung beim Wägen im Wasser erleidet.

Es braucht wohl kaum darauf aufmerksam gemacht zu werden, daß diese Betrachtungen von der Voraussetzung ausgehen: Weder das Blei noch das Zinn ändern ihr eigenes Volumen beim Eintritt in die Legierung. Denn gerade die Frage nach der Richtigkeit dieser Voraussetzung ist ja das Problem, welches gelöst werden soll.

Es folgen nun die Bestimmungen des spez. Gewichts mit der hydrostatischen Wage. Als solche diente eine gewöhnliche Balkenwage, an welcher die nötigen Abänderungen angebracht waren. Die Wage gab bei der in Frage kommenden Belastung etwa noch 0,03 g an. Die Temperatur des Wassers wurde immer auf 17°C. gehalten; der Vollständigkeit wegen ist eine Reduktion auf das Gewicht des Wassers bei 4°C. ausgeführt worden, man wird aber sehen, daß dieselbe für praktische Zwecke keine große Bedeutung hat (siehe Tabelle auf Seite 634).

Bei einer nur oberflächlichen Betrachtung dieser Tabelle wird man zunächst finden, daß sehr beträchtliche Abweichungen der berechneten von der gefundenen Zusammensetzung nicht vorkommen. Auffallend ist aber der Umstand, daß die berechnete Zusammensetzung

Bestimmungen des mit spez. Gewichts von Zinn-Blei-Legierungen der hydrostatischen Wage.

| Nummer                                    | q              | W      | p-          | p — w                 | р — w                               | p<br>W                            | Zusammen-<br>setzung                         |
|---|----------------|--------|-------------|-----------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--|
| und<br>Zusammensetzung<br>der Probe       | Ab-<br>solutes | Gew.   | Verdr<br>Wa | Verdrängtes<br>Wasser | Spez. Gew.<br>bezogen<br>auf Wasser | pez. Gew.<br>bezogen<br>if Wasser | auf Grund des<br>spez. Gewichts<br>berechnet |
|   | Gew.           | Wasser | bei 17°     | bei 17° red. auf 4°   | VOD 17 0                            | von 4º                            | (17°)  |
| I. Zinn: 94,1 % \\ Blei: 5,5 % \          | 492,90         | 426,57 | 66,33       | 66,41                 | 7,431                               | 7,422                             | Zinn: 94,7% Blei: 5,3%                       |
| II. Zinn: 90,5 % }<br>Blei: 9,5 % }       | 487,43         | 422,83 | 64,60       | 64,68                 | 7,545                               | 7,536                             | Zinn: 90,6%  <br>Blei: 9,4%                  |
| III. Zinn: 85,2 % Blei: 14,5 %            | 492,25         | 428,27 | 63,98       | 64,06                 | 7,694                               | 7,685                             | Zinn: 85,4%  <br>Blei: 14,6%                 |
| IV. Zinn: $79,4^{0/0}$ Blei: $20,6^{0/0}$ | 490,90         | 428,25 | 62,65       | 62,73                 | 7,836                               | 7,827                             | Zinn: 80,6% (Blei: 19,4%)                    |
| V. Zinn: 76,1 %<br>Blei: 23,8 % / )       | 468,45         | 409,40 | 59,05       | 59,12                 | 7,933                               | 7,924                             | Zinn: 77,4%  <br>Blei: 22,6%                 |
| VI. Zinn: $70,5^{0/0}$ Blei: $29,4^{0/0}$ | 480,77         | 421,77 | 59,00       | 59,07                 | 8,149                               | 8,139                             | Zinn: 70,7%  <br>Blei: 29,3%                 |
| VII. Zinn: 59,6 %  <br>Blei: 40,3 %       | 425,87         | 375,82 | 50,05       | 50,11                 | 8,509                               | 8,499                             | Zinn: 60,1%  <br>Blei: 39,9%                 |
| VIII. Zinnrohr<br>Zinn: 99,9 % }          | 256,77         | 221,63 | 35,14       | 35,18                 | 7,307                               | 7,298                             | Zinn: 99,4%   Blei: 0,6%                     |
| IX. Blei<br>Blei: 99,5 %                  | 765,25         | 697,98 | 67,27       | 67,35                 | 11,376                              | 11,362                            | Blei: 100,0% 1                               |

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Als wahrscheinlichster Wert.

meist einen zu hohen Zinngehalt ergibt, besonders tritt dies bei den Proben IV und V hervor; prüfen wir aber zunächst, ob diese Differenzen der Wage selbst zuzuschreiben sind.

Nach dem oben abgeleiteten Ausdruck entsprechen  $0,492~{
m g}$  verdrängtes Wasser 1 Proz. Blei bei Anwendung von 1 kg Legierung.

1 Proz. Blei (oder Zinn) wird also auch repräsentiert

bei 750,0 g Legierung durch 0,37 g verdrängtes Wasser

| 72 | 500,0 g              | 77  | ,, | $0,25~\mathrm{g}$   | 27  | ,, |
|----|----------------------|-----|----|---------------------|-----|----|
| ,, | $475{,}0~\mathrm{g}$ | 2.7 | "  | $0,24~\mathrm{g}$   | ,,  | 22 |
| "  | 450,0 g              | ,,  | 22 | $0,23~\mathrm{g}$   | 22  | ,, |
| "  | 425,0 g              | ,,  | ,, | 0,22 g              | "   | ,, |
| ,, | 400,0 g              | 77  | 11 | $0,20~\mathrm{g}$   | 2.7 | 22 |
| "  | 250,0 g              | 22  | "  | $0,\!12~\mathrm{g}$ | 22  | 22 |

Wendet man diese Zahlen auf Probe IV an, so sieht man, daß der berechnete Mehrgehalt von 1,2 Proz. Zinn 0,30 g Wasser entsprechen würde, daß die Probe im Wasser also um 0,3 g hätte schwerer sein müssen. Bei Probe V beträgt die Abweichung in demselben Sinne 0,31 g. Man wird nicht leicht geneigt sein, diese Differenzen als Fehler der an und für sich so genauen Methode zu betrachten; auf keinen Fall kann man sie aber als Wägungsfehler ansehen. Es scheint vielmehr, daß die Legierung wirklich ein etwas geringeres spez. Gewicht besitzt, als die Rechnung unter den vorhin gemachten Voraussetzungen ergibt; selbst die Proben I und VII sprechen dafür, wenn auch weniger deutlich; denn dort ist das Gewicht im Wasser um 0,15 g, hier um 0,11 g zu leicht. Nicht befremden aber darf uns die im negativen Sinne erfolgte Abweichung von —0,5 Proz. beim Zinn. Sie entspricht einer Gewichtsvermehrung des Metalles im Wasser um 0,06 g, und eine größere Genauigkeit ist wohl nicht zu erwarten. Einen interessanten Fall bietet

¹ Die Vermutung, daß die Verminderung des spez. Gewichts vielleicht von Hohlräumen herrühren könnte, die ja beim Gießen der Metallblöcke im Innern derselben entstehen können, bestätigte sich nicht. Denn mit Ausnahme von Probe VI zeigte sich, nachdem alle Legierungen zersägt worden waren, auch bei sorgfältigster Betrachtung mit der Lupe auf keiner der Schnittflächen irgend eine Blase. Probe VI aber, bei welcher Berechnung und Analyse gerade eine sehr kleine Differenz zeigen, enthielt einige deutlich blasige Stellen. Eine nach Entfernung derselben vorgenommene Bestimmung des spez. Gewichts ergab indes die nur um 0,011 höhere Zahl 8,160 oder einen berechneten Mehrgehalt von Blei um ¹/8 Proz.

das Blei. Molekulare Veränderungen, wie sie durch Legierungen herbeigeführt werden können, sind hier ausgeschlossen, und doch die Abweichung von +0.5 Proz., welche einer Gewichtszunahme um  $0.19~\mathrm{g}$  im Wasser gleichzusetzen ist! Sollte das ein Zufall sein? Die Bestimmung des spez. Gewichts kann hier leicht ein besseres Resultat liefern als die Analyse mit den bekannten Fehlerquellen.

Aus allen hier gegebenen Befunden geht aber hervor, daß die berechneten spez. Gewichte der im Handel vorkommenden Zinn-Blei-Legierungen wenigstens keine sehr erheblichen Abweichungen von dem wahren spez. Gewicht zeigen. Doch ist das wenige von mir gelieferte Material nicht ausreichend, um eine feste Basis für Aufstellung neuer Tabellen geben zu können.

Ich wende mich jetzt zur Hauptfrage meiner Arbeit: "Lassen sich mit dem Pyknometer die spez. Gewichte der Zinn-Blei-Legierungen so genau ermitteln, daß man dieselben zur Gehaltsbestimmung benutzen kann?"

Ehe ich die Zahlen folgen lasse, will ich ganz kurz das Wesentliche über die Ausführung der Versuche mitteilen. Als Pyknometer diente ein Glascylinder von 14,5 cm Höhe und 4,5 cm Durchmesser im Lichten. Das Füllen wurde immer unter Wasser von 170 - innerhalb eines großen Gefäßes - vorgenommen, die Legierung wurde, um sie vollkommen von adhärierenden Luftblasen zu befreien, so zu sagen im Wasser abgewaschen und dann in den ebenfalls im Wasser befindlichen Cylinder gebracht. Es liegt auf der Hand, dass es gleichgiltig ist. ob die Legierung ein oder mehrere Stücke bildet. Als Wage diente die vorhin erwähnte, welche also etwa noch ein Übergewicht von 0,03 g anzeigte. Jede Bestimmung wurde zweimal ausgeführt. Die Fehler, welche durch den Verschluß des Cylinders herbeigeführt werden, lassen sich am besten beurteilen, wenn man sämtliche Zahlen der Rubrik b in der nun folgenden Tabelle (Cylinder + Wasser) mit einander vergleicht. Erläuternd sei nur noch hinzugefügt, dass die Bestimmungen mit dem Pyknometer vor der Analyse, die Wägungen mit der hydrostatischen Wage dagegen nach derselben ausgeführt worden sind. Daher erklären sich die Differenzen in den absoluten Gewichten beider Tabellen. Nur von Probe VII ist die Analyse vor der Ermittelung des spez. Gewichts erfolgt.

Die Zahlen an und für sich bedürfen keiner eingehenden Interpretation. Die größte Abweichung je zweier zusammengehöriger Resultate zeigt Probe VII, nämlich 0,3 Proz. im Zinngehalt. Dies entspricht einer Differenz im verdrängten Wasser von 0,07 g.

spez. Gewichts von Zinn-Blei-Legierungen mit dem Pyknometer. des Bestimmungen

|                     | Die Berechnung<br>gibt gegen die Analyse | eine Differenz im Zinngehalt (+: zu viel Zinn;: zu wenig Zinn) | 0,0 4,0 4,0 8,0 8,0 4,0 8,0 8,0 8,0 8,0 8,0 8,0 8,0 8,0 8,0 8 | + 0,1 %                            | 0/0 0                                | + 1,3 %                                   | + 1,6 %                        | + 0,4 %                                   | + 0,5 %                            | + 0,1 %<br>- 0,1 %               | 2<br>+ 0,5 %<br>Blei |
|---------------------|--|--|---|------------------------------------|--------------------------------------|---|--------------------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|----------------------|
|                     | Zinngehalt                               | aur Grund des<br>spez. Gewichts<br>berechnet                   | 94,8 %<br>94,9 %  | 90,6 %                             | 85,2 %<br>85,2 %                     | 80,7 %<br>80,9 %                          | 77,7 0/0                       | 70,9 % 71,0 %                             | 60,1 %<br>59,8 %                   | 100,0 % 99,8 %                   | 2<br>100,0 %<br>Blei |
|                     | a<br>b — c                               | Spez. Gew. bezogen auf Wasser                                  | 7,421   | 7,536                              | 7,689                                | 7,822 7,816                               | 7,917                          | 8,133<br>8,130                            | 8,498<br>8,510                     | 7,283                            | 11,347               |
| nerer.              | a + p -                                  | Spez.<br>bezog<br>Wa   | 7,430   | 7,545                              | 7,699                                | 7,832                                     | 7,926                          | 8,142<br>8,139                            | 8,508                              | 7,291                            | 11,361               |
| гуклог              | a+b-c                                    | Verdrängtes Wasser   | 66,58   | 64,93<br>64,98                     | 64,25<br>64,25                       | 63,06<br>63,11                            | 59,72<br>59,70                 | 59,45<br>59,47                            | 50,11<br>50,04                     | 35,64<br>35,62                   | 67,63<br>67,56       |
| mit dem ryknometer. | a+                                       | Verdri<br>Wa   | 66,50   | 64,85<br>64,90                     | 64,17<br>64,17                       | 62,98<br>63,03                            | 59,65<br>59,63                 | 59,38<br>59,40                            | 50,05<br>49,98                     | 35,60<br>35,58                   | 67,55<br>67,56       |
|                     | ၁  | Cylinder<br>+ Körper<br>+ Wasser                               | 923,95  | 920,75<br>920,75                   | 92 <b>6,1</b> 5<br>92 <b>6,1</b> 5   | 926,60<br>926,55                          | 909,45<br>909,47               | 920,40<br>920,38                          | 872,10<br>872,15                   | 720,25<br>720,27                 | 1196,20<br>1196,22   |
|                     | Q  | Cy-<br>linder<br>+<br>Wasser                                   | 496,35  | 496,30<br>496,30                   | 496,30<br>496,30                     | 496,33<br>496,33                          | 496,30<br>496,30               | 496,30<br>496,30                          | 496,30<br>496,30                   | 496,30<br>496,30                 | 496,33<br>496,30     |
|                     | ಣ  | Ab-<br>solutes<br>Gew.   | 494,10  | 489,30<br>489,30                   | 494,02<br>494,02                     | 493,25<br>493,25                          | 472,80<br>472,80               | 483,48<br>483,48                          | 425,85<br>425,83                   | 259,55<br>259,55                 | 767,42<br>767,40     |
|                     | Nummer                                   | und<br>Zusammensetzung<br>der Probe                            | I. Zinn: 94,1 %<br>Blei: 5,5 %  | II. Zinn: $90,5 \%$ Blei: $9,5 \%$ | III. Zinn: $85,2 \%$ Blei: $14,5 \%$ | IV. Zinn: $79,4^{0/0}$ Blei: $20,6^{0/0}$ | V. Zinn: 76,1 % Blei: 23,8 % } | VI. Zinn: $70,5^{0/0}$ Blei: $29,4^{0/0}$ | VII. Zinn: $59,6\%$ Blei: $40,3\%$ | VIII. Zinnrohr Zinn: $99,9  0/o$ | IX. Blei . 99,5 %    |

Zusammenstellung der mit dem Pyknometer und der hydrostatischen Wage erhaltenen Resultate.

| Nummer                               | Pykno  | meter:  | stati                          | dro-<br>ische<br>ige:                         | geg<br>hydrosta | nometer hat<br>en die<br>tische Wage<br>geben:           |
|--------------------------------------|--|---|--------------------------------|---|-----------------|--|
| und Zusammensetzung der Probe        | Mittle-<br>res<br>spez.<br>Ge-<br>wicht<br>(17°) | Be-<br>rech-<br>neter<br>Zinn-<br>ge-<br>halt | Spez.<br>Ge-<br>wicht<br>(17°) | Be-<br>rech-<br>neter<br>Zinn-<br>ge-<br>halt |                 | Differenz im Zinngehalt (+: zu viel Zinn; -: zu wenig ") |
| I. Zinn: 94,1 % ()<br>Blei: 5,5 % () | 7,428  | 94,8 %  | 7,431                          | 94,7 %  | 0,003           | + 0,1 %  |
| II. Zinn: 90,5 % }<br>Blei: 9,5 % }  | 7,543  | 90,7 %  | 7,545                          | 90,6 0/0                                      | 0,002           | + 0,1 %  |
| III. Zinn: 85,2 % \\ Blei: 14,5 %    | 7,699  | 85,2 %  | 7,694                          | 85,4 %  | + 0,005         | - 0,2 º/o  |
| IV. Zinn: 79,4 % Blei: 20,6 %        | 7,829  | 80,8 %  | 7,836                          | 80,6 %  | - 0,007         | + 0,2 %  |
| V. Zinn: 76,1 % \\ Blei: 23,8 % \\   | 7,927  | 77,6 º/o                                      | 7,933                          | 77,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>              | 0,006           | + 0,2 %  |
| VI. Zinn: 70,5 % Blei: 29,4 %        | 8,141  | 70,9 %  | 8,149                          | 70,7 %  | - 0,008         | + 0,2 % 1  |
| VII. Zinn: 59,6 % Blei: 40,3 %       | 8,514  | 59,9 %  | 8,509                          | 60,1 0/0                                      | +0,005          | -0,200   |
| VIII. Zinnrohr<br>Zinn: 99,9%        | 7,293  | 99,9%   | 7,307                          | 99,4 %  | 0,014           | + 0,5 %  |
| IX. Blei Blei: 99,5 %                | 11,366   | ?   | 11,376                         | ?   | 0,010           | 3  |

Ein besonderes Interesse gewährt die Vergleichung dieser Tabelle mit der Tabelle auf Seite 634. Um diese Vergleichung zu erleichtern, gebe ich die obige Zusammenstellung. Als das durch das Pyknometer erhaltene spez. Gewicht wurde der aus je zwei zusammengehörigen Resultaten erhaltene Mittelwert genommen.

Einigermaßen erheblich ist nur die Abweichung von 0,5 Proz. bei Probe VIII (Zinnrohr). Dieselbe hat aber schon früher ihre Erklärung gefunden.

Für manchen ist es vielleicht von Wert, darüber Aufschluß zu erhalten, wie sich das Pyknometer bewährt, wenn man eine weniger genaue Wage zur Verfügung hat. Um auch diese Frage zu erörtern,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Genau: 0,25.

Bestimmungen des spez. Gewichts von Zinn-Blei-Legierungen mit dem Pyknometer. (Emplindlichkeit der Wage etwa 0,2 g.)

|                                     |                         | minding)             | TOD OF THE                       | Emphimiomete del wase come of so | j.c               |                          |   |
|-------------------------------------|-------------------------|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------|--------------------------|---|
| Nummer                              | e .                     | ol l                 | ົ່ວ                              | a+b-c                            | $\frac{a}{a+b-c}$ | Zinngehalt               | Zinngehalt Die Berechnung gibt gegen auf Grund Aos die Analyse eine |
| und<br>Zusammensetzung<br>der Probe | ng Absolutes<br>Gewicht | Cylinder<br>+ Wasser | Cylinder<br>+ Körper<br>+ Wasser | Verdrüngtes<br>Wasser            | Spez.<br>Gewicht  | spez, Gewichts berechnet | Differenz im Zinngehalt (+: zu viol Zinn;: zu wonig ")              |
| I. Zinn: 94,1 %                     | 9/0 \ 494,2 494,1       | 496,3<br>496,5       | 923,8<br>924,0                   | 66,7<br>66,6                     | 7,409<br>7,419    | 95,6 %<br>95,2 %         | $+\frac{1,5}{+}\frac{0/0}{1,1}\frac{0}{0/0}$                        |
| II. Zinn: 90,5 % Blei: 9,5 %        |                         | 496,5<br>496,4       | 920,8<br>920,7                   | 65,0<br>64,9                     | 7,528<br>7,538    | 91,2 %<br>90,9 %         | + 0,7 %<br>+ 0,4 %  |
| 1                                   | 9/0 } 494,1             | 496,5                | 926,2<br>926,0                   | 64,4<br>64,5                     | 7,672<br>7,659    | 86,2 º/o<br>86,6 º/o     | + 1,0 %<br>+ 1,4 %  |
| 1                                   |                         | 496,5<br>496,4       | 926,6<br>926, <b>6</b>           | 63,2<br>62,9                     | 7,805<br>7,839    | 81,6 %<br>80,5 %         | + 2,2 %   |
| V. Zinn: 76,1 % Blei: 23,8 %        | 9/0 \ 472,8             | 496,4<br>496,4       | 909,5<br>909,4                   | 59,7<br>59,7                     | 7,920<br>7,918    | 0/0 6/22                 | +1,8%   |
| VI. Zinn: 70,5 %<br>Blei: 29,4 %    | 9/0 \ 483,5             | 496,5<br>496,3       | 920,4<br>920,2                   | 59,6<br>59,5                     | 8,119.<br>8,124   | 71,8 %                   | + 1,3 % + 0,9 %   |
| VII. Zinn: 59,6 % Blei: 40,3 %      | 9/0 \ 426,0 \ 425,9     | 496,6<br>496,4       | 872,3<br>872,2                   | 50,3<br>50,1                     | 8,469<br>8,501    | 61,2 % 60,3 %            | + 1,6 %<br>+ 0,7 %  |
| VIII. Zinnrohr<br>Zinn: 99,9 %      | 259,6<br>259,5          | 496,4<br>496,4       | 720,2<br>720,1                   | 35,8<br>35,8                     | 7,251             | ~ ~                      | 2 2   |
| IX. Blei: 99,5 %                    | 0/0 }                   | 496,5<br>496,4       | 1196,6<br>1196,3                 | 67,2<br>67,5                     | 11,418<br>11,369  | ?<br>100,0 %<br>Blei     | ?<br>+ 0,5 %<br>Blei  |

wiederholte ich die nämlichen Bestimmungen mit einer gewöhnlichen Tarierwage, die etwa bei der in Betracht kommenden Belastung noch 0,2 g Übergewicht anzeigte. Die auf Seite 639 befindliche Übersicht zeigt, daß die Resultate keineswegs ganz unbrauchbar sind. Die relativ große Abweichung im spez. Gewicht des Zinns (Probe VIII) ist erklärlich, wenn man bedenkt, daß dieselbe 0,2 g entspricht.

Ein Rückblick auf die hier gegebenen Untersuchungsresultate führt zu folgendem Endergebnis:

- 1. Die spez. Gewichte der im Handel vorkommenden Zinn-Blei-Legierungen zeigen zwar keine erheblichen Abweichungen von den berechneten spez. Gewichten, müssen aber durch zahlreiche Untersuchungen genau ermittelt und auf ihre Unveränderlichkeit geprüft werden, wenn sie als sichere Grundlagen für die Gehaltsbestimmung dieser Legierungen dienen sollen.
- 2. Das Pyknometer bietet ein hinreichend genaues Mittel, die spez. Gewichte der Zinn-Blei-Legierungen behufs der Ermittelung ihres Zinngehalts zu bestimmen. Die zu erwartenden Fehler hängen wesentlich von der Empfindlichkeit der Wage ab, und deshalb müssen meist größere Gewichtsmengen zur Untersuchung genommen werden.

# Mitteilungen von E. Reichardt in Jena. Elementaranalyse flüchtiger Flüssigkeiten im Sauerstoffstrom.

T.

Bezugnehmend auf die Notiz von G. Kafsner, Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie, 26, p. 588, bemerke ich, daß ich für die Analyse leicht flüchtiger, flüssiger und stickstofffreier Kohlenstoffverbindungen schon seit längerer Zeit eine andere Einrichtung getroffen habe, um dieselben im Sauerstoffstrom zu verbrennen.

Entsprechend dem einzuschiebenden Platinschiffehen wird eine hineinpassende Glasröhre unten zugeschmolzen und oben abgerundet, um einen kleinen Kork nötigenfalls zum Schließen verwenden zu können. Das Röhrchen wird sodann zur Hälfte mit Kupferoxyd gefüllt, in passendem Gefäße aufrecht gestellt, gewogen und sodann die Flüssigkeit zugefügt

und das Gewicht bestimmt. Hierauf wird das Gläschen noch mit Kupferoxyd angefüllt und kann, nötigenfalls verkorkt, auch aufbewahrt werden. Bei der Analyse wird das dann geöffnete Gläschen in das Platinschiffehen gelegt, welches etwas Kupferoxyd am Boden enthält. um beziehentlich das Anschmelzen zu vermeiden. Man legt die Öffnung des Gläschens nach vorn oder hinten, wenigstens wurde kein Unterschied in der Anwendung bemerkt, und beginnt nun sehr vorsichtig die Verbrennung wie gewöhnlich. Man könnte ebensogut das Gläschen unmittelbar in das Rohr schieben, vielleicht auch auf Kupferoxyd legen, das Platinschiffchen als Unterlage gewährt nur den Vorteil der Vermeidung jedes Zusammenschmelzens mit der Röhre und der geeigneteren Beobachtung des Verlaufes.

Es wurden auf diese Weise namentlich ätherische Öle verbrannt, und stets mit bestem Erfolge. Zur Beurteilung der Methode wurde Alkohol von verschiedenen Stärken der Analyse unterworfen, und zwar solche mit 91 und 96 Gewichtsprozenten.

> 0,3380 g des 91 proz. Alkohols gaben  $0.5920 \, \text{CO}_2 = 0.1614 \, \text{C} = 47.75 \, \text{Proz.}$  und  $0.3775 \,\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} = 0.04195 \,\mathrm{H} = 12.41 \,\mathrm{Proz}.$

Berechnet man die gefundene Menge C auf C2H6O = 24:46 = 47,75: x = 91,52 Proz.

> 0,2131 g des 96 proz. Alkohols gaben  $0.3915 \text{ g CO}_2 = 0.1068 \text{ C} = 50.11 \text{ Proz. und}$  $0.2370 \,\mathrm{g} \,\mathrm{H}_2\mathrm{O} = 0.0263 \,\mathrm{H} = 12.34$

Auf gleiche Weise den absoluten Alkohol berechnet, ergibt dies 96,07 Proz., demnach völlig zufriedenstellende Mengen.

Bei schwer flüchtigen Flüssigkeiten, welche nicht oder nur wenig Wasser anziehen, kann man sehr gut die Flüssigkeit auf Kupferoxyd tröpfeln, welches im Platinschiffchen liegt. Man wiegt ein kleines Gefäls mit der betreffenden Flüssigkeit, nimmt das völlig getrocknete Schiffchen mit Kupferoxyd und tröpfelt augenblicklich die Flüssigkeit ein, alsbald wieder in die Glühröhre es einschiebend. Durch zweite Wägung des Gefäßes mit Flüssigkeit wird das Gewicht der Substanz durch Verlust erst nachträglich ermittelt. Bei rascher Ausführung kann ohne jede Aufnahme von Feuchtigkeit die Substanz zur Analyse gelangen.

# Quantitative Bestimmung von Jod durch Eisenchlorid und Verflüchtigung des Jods.

Von E. Reichardt in Jena.

IT.

In der neuesten Auflage (6.) von Fresenius' quantitativer Analyse, Bd. I, p. 485, ist diese Methode nach Duflos folgend erwähnt:

"Erhitzt man Jodwasserstoffsäure oder ein Jodmetall mit einer Eisenchloridlösung in einem Destillierapparat, so entweicht alles Jod mit den Wasserdämpfen, während Eisenchlorür entsteht (FeCl $_3$  + HJ = FeCl $_2$  + HCl + J). Man fängt das übergehende Jod in Jodkaliumlösung auf und bestimmt seine Menge mittels unterschwefligsauren Natrons nach § 146. Bei Anwendung dieser Methode ist zu beachten, daß das Eisenchlorid frei von Chlor und Salpetersäure sein muß (man bereitet es am besten aus Eisenoxyd und Salzsäure), sowie, daß man einer Einwirkung des abgeschiedenen Jods auf Kork und Kautschuk vorbeugen muß. Man konstruiere daher den Apparat so wie Fig. 78 auf p. 224."

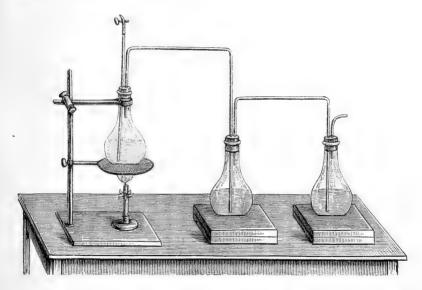
Der Apparat, auf den verwiesen wird, ist der zur Verflüchtigung und Bestimmung des Ammoniaks zu verwendende.

Die thatsächlich sehr leicht und rasch vor sich gehende Verflüchtigung des Jods durch Wasserdämpfe und die dann äußerst genaue Bestimmung durch unterschwefligsaures Natron geben Anlaß, einige Versuche bei unmittelbarer Vorlage von unterschwefligsaurem Natron auszuführen, gleichzeitig auch den Einfluß von Kork und Kautschuk festzustellen.

Der dazu gebrauchte Apparat war die folgende einfache Zeichnung, wobei die Kochflasche mit doppelt durchbohrtem Korke versehen ist, um nach Beendigung des Versuches alsbald die mit Quetschhahn vorerst geschlossene Verbindung zu öffnen und ein Rücksteigen der Lösung des unterschwefligsauren Natrons zu verhüten.

Als Versuchsflüssigkeit wurden neutrale Jodidlösungen, also namentlich Jodkalium verwendet, welche mit Übermaß von Eisenchloridlösung der Pharmakopöe versetzt wurden, und wenig vorwaltende Salzsäure. Wie die späteren Versuche zeigen werden, beeinträchtigt ein geringes Vorwalten der Säure in der Flüssigkeit nicht im mindesten, weil das Jod früher mit den Wasserdämpfen übergerissen wird.

Von nachteiliger Einwirkung kann nur der auf der Kochflasche befindliche Kork sein, welcher mit den Joddämpfen in Berührung gelangt, in der ersten Waschflasche wird das übergehende freie Jod sofort gebunden und deshalb unwirksam in dieser Beziehung gemacht. Zuerst wurde zur leichteren Verflüchtigung des Jodes ein Luftstrom durchgeleitet, allein sehr bald erwiesen, daß dies völlig unnötig ist. Nach meist kaum  $^{1}/_{2}$  Stunde war alles Jod bei lebhaftem Kochen mit den Wasserdämpfen übergerissen, so daß von einem Durchleiten von Luft gänzlich abgesehen werden konnte.



Der Verlauf der chemischen Zersetzung ist Reduktion von Eisenchlorid zu Chlorür und wurde deshalb auch versucht, durch die Bestimmung des Eisenoxyduls im Rückstande die Menge des Jods zu ermitteln, durch Titrierung mit übermangansaurem Kali.

Versuche mit Stöpseln von Kautschuk und Durchleiten von Luft, von Herrn stud. pharm. Up mey er ausgeführt.

- 1. 0,634 g KJ gaben nach völligem Überleiten in unterschwefligsaures Natron durch Titrieren des Überschusses des letzteren 0,5842 g Jodkalium = 92,15 Proz. und durch Titrieren des Eisenoxyduls 0,669 g = 105,5 Proz.
- 2. Eine zweite Bestimmung mit gleicher Menge ergab auch dieselben Zahlen.

41\*

- 0,7695 g KJ gaben bei gleichem Versuch 0,7250 g KJ = 94,8 Proz. mit unterschwefligsaurem Natron und 0,8001 g nach der Titrierung des Eisenoxyduls = 104,65 Proz.
- 4. Ein völlig gleicher Versuch ergab 94,6 Proz. KJ mit unterschwefligsaurem Natron und 104,65 Proz. durch Bestimmung des Eisenoxyduls.
- Angewandt 0,22935 KJ, erhalten und auf KJ berechnet 0,22215 = 96,90 Proz. mit unterschwefligsaurem Natron und 0,2370 g KJ = 103,3 Proz. durch Titrierung des Eisenoxyduls.
- 6. 0,3 g KJ und 0,1 g KBr ergaben auf gleiche Weise behandelt 0,2918 g KJ = 97,27 Proz. durch unterschwefligsaures Natron bestimmt = A und 0,3111 g = 103,7 Proz. durch Eisenoxydul bestimmt = B.
- 7. 8. 9. 0,5 g KJ und 0,1 KBr gaben nach A bestimmt: 0,491 g KJ = 98,22, und nach B 0,508 g KJ = 101,6 Proz. 0,4915 , , = 98,31, , , , 0,516 , , = 103,2 , 0,4915 , , = 98,31.
- 10. 0.5875 g KJ gaben nach A 0.577 KJ = 98.21 Proz.

Bei diesen Versuchen war ein Kautschukstöpsel zum Verschluß der Flaschen verwendet worden, derselbe wurde mehr und mehr zerfressen und so war der Fehler leicht erklärlich. Im ganzen genommen wurden stets mehrere Prozente zu wenig KJ wieder erhalten nach der Methode mit unmittelbar vorgeschlagenem unterschwefligsauren Natron und zu viel bei der Berechnung aus dem erzeugten Eisenoxydul; jedenfalls waren herabgefallene Korkteile hierbei von Einfluß.

Um zu sehen, ob etwas Säure mit übergerissen werde, wurden 3 Versuche mit KBr allein vorgenommen, aber keine Zersetzung der vorgeschlagenen Titerflüssigkeit wahrgenommen. Hierbei wurde Eisenchlorid und Salzsäure bis zum schwachen Vorwalten zugefügt und der Luftstrom längere Zeit durchgeleitet.

#### Versuche mit paraffiniertem Kork.

Um nun die Fehlerquelle der Kork- und Kautschuksubstanz wenigstens zu verkleinern, wurde ein Holzkork mit Paraffin vollständig getränkt und dann zum Verschluß des Kochkolbens verwendet, gleichzeitig wurden verschiedene Versuche unter Zusatz von KBr ausgeführt, jedoch niemals ein Einfluß desselben auf die Jodbestimmung beobachtet.

#### Versuche mit Luftstrom.

- I. 0,685 g KJ ergaben in der vorgeschlagenen Natriumthiosulfatlösung durch Rücktitrieren der noch unzersetzten Lösung 0,687 g KJ = 100,3 Proz.
- II. 0.742 g KJ ergaben ebenso 0.743 g = 100.13 Proz.
- III. 0.3885 , , , , , 0.388 , = 100 ,
- IV. 0.352 , , , , 0.3523 , = 100.8 ,
  - V. 0.280 , , 0.280 , = 100

Weitere Versuche ohne Luftstrom, unmittelbar durch Kochen der Flüssigkeit bewirkt, ergaben in derselben oder fast noch kürzeren Zeit:

- VI. 0,2325 g KJ ergaben 0,2326 g durch Titrieren.
- VII. 0,2410 , , , 0,2409 , ,

Bei VI. und VII. wurde auch wieder das Eisenoxydul ermittelt, welches sich im Destillationsrückstande gebildet hat, und daraus berechnet bei VI. 102,8, bei VII. 103,2 Proz. KJ, demnach stets etwas mehr.

Die Methode der Bestimmung von J bei Gegenwart von Br und Cl in der Form der Jodide etc. mittels Eisenchlorid und sofortiger Destillation in vorgeschlagenes Natriumdithionat ergibt nach diesen Versuchen höchst genaue Scheidung des Jods, nur muß, wie auch schon früher bekannt, der Einfluß des Korkes vermieden werden, entweder durch Paraffinieren oder durch Anwendung geschliffener Glasstöpsel.

# Chemische Untersuchung des Wassers der neuen (Ottilien-) Quelle in Suhl in Thüringen.

Von E. Reichardt.

In Bd. 214, p. 252 u. f., dieser Zeitschrift habe ich die im Jahre 1878 von mir untersuchte Salzquelle in Suhl beschrieben und die Ergebnisse der chemischen Untersuchung besprochen. Suhl ist schon von Alters her bekannt als Salz liefernder Ort, da durch Abdampfen der Soolquelle Kochsalz ausgeschieden wurde, erst in neuerer Zeit wurde man jedoch auf die heilkräftige Wirkung aufmerksam und untersuchte schon früher Sonnenschein das Wasser, später ich. Die Analysen stimmen sehr gut überein und ergeben, daß hier ein so hoher Gehalt von Chlorcalcium vorliegt, stärker als denselben die Elisenquelle in Kreuznach

zeigt, und gerade diesem Bestandteile ist die heilkräftige Wirkung zugeschrieben worden. Die Erfolge haben wenigstens die Ärzte zu dieser Schlufsfolgerung geführt.

Jetzt ist nun in Suhl noch eine zweite Quelle gesucht und gefunden worden, welche den Namen Ottilienquelle erhalten hat, da beide Quellen, die ältere und neue, am Fusse des Ottilienberges entspringen.

Die Wärme der Ottilienquelle betrug bei verschiedenen Prüfungen  $10,5^{\,0}\,\mathrm{R.}=13,1^{\,0}\,\mathrm{C.}$ , die alte Quelle zeigt nur  $10^{\,0}\,\mathrm{R.}=12,5^{\,0}\,\mathrm{C.}$ ; dies deutet eine etwas tiefere Entnahme der Ottilienquelle an, was auch die stärkere Mischung derselben bestätigt.

Das Wasser reagiert neutral, auch der Abdampfrückstand größerer Massen desselben.

Spez. Gewicht bei  $9^{\circ}$  C. = 1,0095, eine später entnommene Probe ergab bei  $25^{\circ}$  C. = 1,0075, die alte Quelle erwies bei  $20^{\circ}$  C. = 1,0074.

Der Abdampfrückstand betrug auf 1 l berechnet I. = 14,140 g, II. = 14,260 g nach dem Trocknen bis zu gleichbleibendem Gewichte bei  $100^{\circ}$  C.

Die Bestimmung des Jodes geschah durch Abdampfen von 34 kg Wasser, nach Abscheidung der durch Natriumcarbonat fällbaren Körper, wiederholte Behandlung des Trockenrückstandes mit Alkohol und endliches Freimachen des Jodes mittels salpetriger Säure und Aufnahme desselben in Schwefelkohlenstoff. Hierauf wurde das Jod mittels  $^{1}$ / $_{10}$ -Normalnatrondithionatlösung titriert und hierzu 0,55 ccm verbraucht = 0,006985 g Jod = 0,0002054 in 1000 g oder 0,0002063 im Liter. Auf Jodnatrium berechnet = 0,000243 g in 1000 g = 0,000245 g im Liter Wasser und 0,001866 Gran in 1 preuß. Handelspfund = 7680 Gran.

Die Untersuchung auf die einzelnen Bestandteile ergab im Liter Wasser:

|            |    |   |  |    |   | Ottilienquelle | alte Quelle |
|------------|----|---|--|----|---|----------------|-------------|
|            |    |   |  |    |   | g              | g           |
| Chlor .    |    |   |  | ٠, |   | 6,8496         | 4,7720      |
| Brom .     |    |   |  |    | ٠ | 0,0369         | 0,0051      |
| Jod        |    |   |  |    |   | 0,00021        | Spur        |
| Schwefelsä | ur | е |  |    |   | 0,2918         | 0,2027      |
| Kalk       |    |   |  |    |   | 2,4360         | 1,5749      |
| Talkerde   |    |   |  |    |   | 0,0078         | 0,0681      |
| Baryt .    |    |   |  |    |   | 0,00012        | 0,0016      |
| Strontian  | ٠  |   |  |    |   | 0,00016        | 0,0013      |
| Eisenoxyd  |    |   |  |    |   | 0,00019        | 0,0003      |
|            |    |   |  |    |   |                |             |

|                                | Ottilienquelle alte | e Quelle   |
|--------------------------------|---------------------|------------|
|                                | g                   | g          |
| Manganoxydoxydul               | 0,00009             | ,0005      |
| Thonerde                       | 0                   | 0          |
| Natrium · · · · ·              | 2,5507              | ,6449      |
| Kalium                         | 0,0863              | ,3130      |
| Rubidium                       | Spur                | Spur       |
| Calcium                        | Spur                | Spur       |
|                                |                     | 0,0027     |
| Lithium                        |                     | 0,0125     |
| Organische Substanz            | 0,0340              | 0,0500     |
| Kohlensäure                    | 0,0414              | 0,0844     |
| Kontensaure                    | 0,022-              |            |
| Auf Salze berechnet ergibt die | S:                  | g          |
|                                |                     | 6,4520     |
| Chlornatrium                   |                     | 0,1644     |
| Chlorkalium                    |                     | 0,0278     |
| Chlorlithium                   |                     | 4,4402     |
| Chlorcalcium                   |                     | 0,0182     |
| Chlormagnesium                 |                     | 0,0102     |
| Bromnatrium                    |                     | 0,00024    |
| Jodnatrium                     |                     | ,          |
| Rubidium                       |                     | Spur       |
| Caesium                        |                     | Spur       |
| Schwefelsaurer Kalk            |                     | 0,5141     |
| Zweifach kohlensaur. Ka        |                     | 0,0497     |
| 77                             | ryt                 | 0,00019    |
| ***                            | ontian              | 0,00030    |
| 22                             | senoxydul           | 0,00039    |
| , Ma                           | inganoxydul         | 0,00018    |
| Kieselsäure                    |                     | 0,0117     |
| Organische Substanz .          |                     | 0,0340     |
| - 0                            |                     | 11,76090   |
|                                | C 7 0 500 m D       | = 5.780 cc |

(Freie Kohlensäure bei 13,1 °C. und 0,760 mB. = 5,780 ccm.)

Um die Richtigkeit zu ersehen, wurden 100 ccm Wasser wiederum zur Trockne verdunstet und der Rückstand sehr vorsichtig bis zum Glühen gebracht, aber weitergehende Zersetzung vermieden. Der nunmehr erhaltene Glührückstand wog 1,1755 = 11,755 im Liter, berechnet wurden an Salzen 11,76090, demnach übereinstimmend.

Auf Gewicht berechnet ergibt diese Zusammenstellung (1 Pfund = 7680 Gran):

|             |     |      |      |     |    |      |      |     |      |     |    |     | g         |
|-------------|-----|------|------|-----|----|------|------|-----|------|-----|----|-----|-----------|
| Chlornatri  | um  |      |      |     |    |      |      |     |      |     |    |     | 49,085    |
| Chlorkaliu  | m   |      |      |     |    |      |      |     |      |     | ٠  |     | 1,250     |
| Chlorlithiu | m   |      |      |     |    |      |      |     |      |     |    |     | 0,211     |
| Chlorcalcit | ım  |      |      |     |    |      |      |     |      |     |    |     | 33,780    |
| Chlormagn   | esi | um   |      |     |    |      |      |     |      |     |    |     | 0,138     |
| Bromnatri   | um  |      |      |     |    |      |      |     |      |     |    |     | 0,361     |
| Jodnatriun  | a   |      |      |     |    |      |      |     |      |     |    |     | 0,00187   |
| Rubidium    |     |      |      |     |    |      |      |     |      |     | ٠  |     | Spur      |
| Caesium     |     |      |      |     |    |      |      |     |      |     |    |     | Spur      |
| Schwefelsa  | ure | er   | Ka   | lk  |    |      |      |     |      |     |    |     | 3,911     |
| Zweifach    | kol | nle  | nsa  | ur. | K  | alk  | 5    |     |      | ٠,  | ٠  |     | 0,378     |
| **          |     | 9.   |      |     | В  | ary  | t    |     |      |     |    |     | 0,0014    |
| 2*          |     | 99   |      |     | St | roi  | ıtia | n   |      |     |    |     | 0,0023    |
| **          |     | 21   |      |     | E  | iser | 10X  | ydu | ıl   |     |    |     | 0,0030    |
| **          |     | 21   |      |     | М  | ang  | ran  | oxy | rdu  | l   |    |     | 0,0014    |
| Kieselsäur  | е   | . "  |      |     |    |      |      |     |      |     |    |     | 0,089     |
| Organische  | S   | ubs  | star | ız  |    |      |      |     |      |     |    |     | 0,258     |
| O           |     |      |      |     |    |      |      |     |      |     | -  |     |           |
|             |     |      |      |     |    |      |      |     |      |     |    |     | 89,4710   |
| Kohlensäure | be  | ei 1 | 3,   | 0   | C. | un   | d C  | ,76 | 60 i | n I | 3. | = 5 | 2,457 Kub |
|             |     |      |      |     |    |      |      |     |      |     |    |     |           |

(Freie K ikzoll.)

#### Ferner in 1000 g Wasser:

| 101 111 1 |          | 7 0000 |      |     |       | Ot | tilienquelle | alte Quelle |
|-----------|----------|--------|------|-----|-------|----|--------------|-------------|
|           |          |        |      |     |       |    | g            | g           |
| Chlorna   | trium    |        |      |     |       |    | 6,3913       | 4,1307      |
| Chlorka   | lium     |        |      |     |       |    | 0,1629       | 0,5916      |
| Chlorlit  | hium     |        |      |     |       |    | 0,0275       | 0,0176      |
| Chlorca   | lcium .  |        |      |     |       |    | 4,3983       | 2,7670      |
| Chlorma   | agnesium | ١.     |      |     |       |    | 0,0181       | 0,1598      |
| Bromna    | trium .  |        |      |     |       |    | 0,0470       | 0,0066      |
| Jodnatr   | ium      |        |      |     |       |    | 0,00024      | Spur        |
| Rubidiu   | ım .     |        |      |     |       |    | Spur         | Spur        |
| Caesiun   | 1        |        |      |     |       |    | Spur         | Spur        |
| Schwefe   | elsaurer | Kalk   |      |     |       |    | 0,5093       | 0,3497      |
| Zweif.    | kohlens. | Kal    | k    |     |       |    | 0,0492       | 0,0508      |
| 27        | 77       | Bar    | yt   |     |       |    | 0,00019      | 0,0024      |
| 22        | 27       | Str    | onti | an  |       |    | 0,00029      | 0,0023      |
| 77        | 27       | Eise   | noz  | cvd | ul    |    | 0,00038      | 0,0005      |
|           |          | Mar    |      |     |       | 1] | 0,00018      | 0,0009      |
| Kieselsi  | iuro     |        | -0   |     | J 04. |    | 0,0116       | 0,0124      |
|           |          |        | •    | •   |       | •  | ,            | ,           |
| Organis   | che Sub  | stanz  |      |     |       |    | 0,0337       | 0,0496      |

(Freie Kohlensäure bei  $13,1\,{}^{\circ}$  C. u.  $0,760\,\mathrm{m}$  B. 5,276; bei  $12,5\,{}^{\circ}$  C. 24,00 ccm.)

Die Ottilienquelle ist eine stärkere Salzsoole als die ältere Quelle. und zwar etwas mehr als die Hälfte stärker. Die früher gefundene, etwas größere Menge Kohlensäure gehört demnach den oberen Schichten an, während die eigentliche Soole wenig oder nichts davon enthält, ebenso gehört das Magnesium wahrscheinlich zu diesen oberen Schichten. So geringe Mengen von Eisen und Mangan werden selten beobachtet; diese Spuren zeigen sich aber bei beiden Quellen und beweisen abermals die sonstige Übereinstimmung, den völlig gleichen Ursprung.

Der Reichtum an Chlorcalcium ist ebenso auffallend, aber durch sämtliche Analysen bei beiden Quellen bestätigt. Mit Recht hat man daher diesen Bestandteil dem Namen des Wassers zugefügt und dasselbe als Chlorcalcium-Soolquelle bezeichnet.

Da man in neuerer Zeit gerade dem Chlorcalcium eine stärkere Heilkraft zuschreibt, ist jedenfalls auch hier dies vorauszusetzen und sprechen die bisherigen Erfolge gleichfalls für diese Ansicht, wie ich den Berichten entnommen habe.

Bei dem so hohen Gehalt an Chlorcalcium neben dem Chlornatrium reiht sich das Soolwasser eigentlich schon mehr den Mutterlaugen an, wie sie erst nach der Abscheidung von Kochsalz hier und da. namentlich in Kreuznach, gewonnen werden.

#### B. Monatsbericht.

### Allgemeine Chemie.

Die Einwirkung der Säurechloride auf Arsentrioxyd studierte O. Pohl. In Acetylchlorid löst sich  $\mathrm{As}_2\mathrm{O}_3$  beim Erwärmen auf. Zwischen 130 bis 1350 geht eine Verbindung über, die aber nicht vollständig isoliert werden konnte, da bei weiterem Erhitzen eine heftige Zersetzung unter Arsenabscheidung stattfand. Die Reaktion war jedoch höchst wahrscheinlich verlaufen nach der Gleichung:

$$As_2O_3 + 3 C_2H_3OCl = AsCl_3 + (C_2H_3O)_3AsO_3.$$

Mit Benzoylchlorid verläuft die Reaktion analog. Die übergehende Flüssigkeit erstarrte bereits im Retortenhalse zu einer krystallinischen Masse. Die Krystalle (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO)<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> schmelzen annähernd bei 750, sie zerfallen leicht durch Feuchtigkeit der Luft in Arsentrioxyd und Benzoësäure. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 973.)

Synthetische Bildung von Formaldehyd. K. Jahn leitete Kohlenoxyd und Wasserstoff über Palladiumschwamm und dann durch einen mit Wasser gefüllten Kaliapparat. Zwei Liter des Gasgemisches, von welchem übrigens nur wenig kondensiert wurde, verliehen dem Wasser schwachen Aldehydgeruch und gab dasselbe ganz deutlich die Silberspiegelreaktion der Aldehyde. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 989.)

Über die Einheit der Atomgewichte. Es ist in letzterer Zeit wieder mehrfach der Vorschlag gemacht, vom Sauerstoff als Einheitsatomgewicht auszugehen und demselben das Atomgewicht 16 zu geben. Lothar Meyer und K. Seubert legten hiergegen Verwahrung ein. Demgegen-über kommt nun W. Ostwald zu folgenden Schlüssen: 1. Das Verhältnis der Atomgewichte H:O ist mit einer Unsicherheit von mindestens 0,3 Proz. behaftet, welche durch die neueren Forschungen nicht beseitigt worden ist. 2. Da die thatsächliche Norm für die Auswertung der Atomgewichte aller anderen Elemente der Sauerstoff ist, so ist es durch nichts gerechtfertigt, wenn diese Norm nicht als solche behandelt wird. Von den möglichen Werten, welche man für den Sauerstoff wählen könnte, empfiehlt sich am besten 0 = 16,00. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, n. 1021.)

Über Holzzucker und Holzgummi berichten H. J. Wheeler und B. Tollens. Dieselben erhielten aus Buchenholz nach vorheriger Extraktion des Holzes mit Ammoniak mittels 5 proz. Natronlauge und Fällung mit Alkohol und Salzsäure Holzgummi; ebenso, wenngleich in sehr geringer Menge, aus Tannenholz.

Holzgummi beiderlei Herkunft gibt bei der Hydrolyse Holzzucker (Xylose). Die Xylose ist in allen Eigenschaften der Arabinose äußerst ähnlich, sie ist ebenfalls rechtsdrehend, jedoch schwächer wie die

Arabinose.

Xvlose, Arabinose und alle Materialien, welche diese liefern, geben beim Erwärmen mit Phloroglucin und Salzsäure eine kirschrote Färbung und dient diese Reaktion zur Erkennung von Penta-Glykose-Gruppen. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 1046.)

Krystallisierter Rohrzucker aus Mais. Bisher war es nicht gelungen, aus den Maiskörnern reinen Rohrzucker in Substanz abzuscheiden, obgleich das Verhalten der Extrakte aus Mais gegen Fehling'sche Lösung und gegen das polarisierte Licht auf das Vorkommen von Rohrzucker deuteten.

J. H. Washburn und B. Tollens gewannen aus reifen Körnern von badischem Mais krystallisierten Rohrzucker mit allen seinen Eigenschaften, ebenso und in etwas beträchtlicherer Menge aus reifem amerikanischen Süfsmais. (Ber. d. d. chem. Ges. 1899, p. 1047.)

Einwirkung von Chloral auf Glukose. Durch Erwärmen von ungefähr gleichen Gewichtsmengen wasserfreier Glukose und Chloral im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade erhielt A. Heffter zwei isomere oder polymere Verbindungen C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>. Die eine ist in Wasser schwer löslich und bildet dünne, bei 2300 schmelzende Blättchen, während die leichter lösliche weiße, bei 1860 schmelzende Nadeln liefert.

Beide Verbindungen sind rechtsdrehend und reduzieren Fehling'sche Lösung, nicht aber gelbes Quecksilberoxyd. Gegen Kali- und Natronlauge und Säuren sind sie indifferent.

Die leicht lösliche Verbindung äußert schon in sehr kleinen Mengen giftige, von der Chloralwirkung verschiedene Wirkung. scheint die schwer lösliche Verbindung ganz ungiftig zu sein.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung konnte Verfasser jeden der beiden Körper in eine Säure überführen. Die aus der schwer löslichen Substanz erhaltene Säure schmilzt bei 200 bis 201°, die andere bei 215°. Sie reduzieren beide Fehling sche Lösung und bilden sehr schwer oder gar nicht lösliche mikrokrytallinische Baryum-, Calcium-, Kupfer- und Silbersalze, während die Alkalisalze sehr leicht löslich sind. Ihre Zusammensetzung wird Verfasser demnächst feststellen. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 1050.)

Borsäure als Bestandteil der Pflanzen. Durch die Untersuchungen von Baumert, Soltsien u. a. ist bereits nachgewiesen, daß die Borsäure ein normaler Bestandteil des Weines bezw. der Reben ist. Jüngst fand E. O. von Lippmann Borsäure in der Asche vieler Zuckermuster, sowie auch in der von Zuckerrüben und Rübenblättern. C. A. Crampton konstatierte das Vorkommen derselben auch in der Asche aus verschiedenen Teilen der Pfirsichbäume und aus der Frucht der Wassermelonenrebe. Dagegen gab eine Aschenprobe aus Äpfeln keine Reaktion, ebensowenig eine solche aus 12 Proben von Apfelwein. Jedenfalls ist aber das Auftreten von Borsäure als Bestandteil von Pflanzen viel häufiger, als bis jetzt angenommen wurde. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 1072.)

Löslichkeit von Glas in Wasser. Die sehr eingehenden Untersuchungen von F. Mylius und F. Foerster führten zu folgenden Ergebnissen, welche zum Teil schon früher bekannte Thatsachen bestätigen:

 Wasserglas zersetzt sich mit Wasser in freies Alkali und Kieselsäure, von welcher ein Teil je nach Zeit, Konzentration und Temperatur durch das Alkali hydratisiert und dadurch gelöst

wird.

2. Die Kaligläser sind bei weitem löslicher als die Natrongläser; die Unterschiede verschwinden aber in dem Mafse, als die

Gläser reicher an Kalk werden.

3. Natron und Kali werden im Glase sowohl durch die Kieselsäure wie durch den Kalk gebunden. Die Widerstandsfähigkeit von Glas gegen Wasser wird durch das Vorhandensein von Doppelsilikaten von Kalk und Natron oder Kali bedingt.

4. In heißem Wasser sind von allen bekannten Glassorten die

bleihaltigen Flintgläser am wenigsten löslich.

5. Die relative Angreifbarkeit der Gläser durch heißes Wasser ist von derjenigen durch kaltes Wasser verschieden.

(Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 1092.)

Konstitution des Ecgouins. Von der Voraussetzung ausgehend, daß das Ecgonin ein hydriertes Derivat des Pyridins sei, versuchte C. Stoehr den direkten Übergang zur Pyridinreihe mittels der Destillation mit Zinkstaub. Diese gab kaum einen Erfolg, dagegen erhielt Verfasser beim Destillieren von Ecgonin oder Ecgoninchlorhydrat mit Kalk und Zinkstaub das a-Äthylpyridin, also jene Pyridinbase, welche nach Ladenburg's Untersuchungen dem Tropin zu Grunde liegt. Hieraus ergibt sich eine nahe Beziehung des Ecgonins zum Tropin, dem basischen Spaltungsprodukte des Atropins. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 1126.)

Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen. Aus den eingehenden Versuchen von Jannasch und Richards geht zweifellos hervor, daß bei gleichzeitiger Gegenwart von Eisen eine sichere Ermittelung der Schwefelsäure durch einfache Fällung derselben mit Chlorbaryum nicht möglich ist. Eine exakte und gewissenhafte Analyse,

z. B. von Eisenvitriol, Normalsalz, Eisenalaun und anderen wichtigen Eisensulfaten, erfordert eine Schmelzung der im Platintiegel getrockneten Substanz mit der vier- bis sechsfachen Menge Natrium- oder Kaliumcarbonat, Auslaugung der Schmelze mit Wasser und Bestimmung der Schwefelsäure in dem Filtrate vom Eisenoxyde.

Nicht gut anwendbar ist die vorausgehende Abscheidung des Eisens durch Ammoniak wegen des Verlustes an Schwefelsäure durch die Bildung von basischem Eisensulfat. Für die genaue Analyse des Pyrits ist die Soda-Salpeterschmelze nach Fresenius die einzig richtige Methode. Die wiederholt empfohlene Methode, die Schwefelsäure in eisenhaltigen Lösungen durch eine Chlorbaryumlösung von bekanntem Gehalte zu titrieren, ist zu verwerfen, da Eisen-Baryum-Doppelsulfat mitfällt und infolgedessen zu wenig BaCl<sub>2</sub> gebraucht wird. (Journ. f. prakt. Chemie 1889, p. 321.)

Oxydation der Erucasäure. Durch Oxydation der Erucasäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhielt L. Urwanzoff eine Säure der Formel  $C_{22}H_{44}O_4$ , welche unter Einwirkung von Jodwasserstoff die Säure  $C_{22}H_{43}O_2$  liefert. Diese wird ihrerseits durch Zink und Chlorwasserstoffsäure zu Behensäure  $C_{22}H_{44}O_2$  reduziert. Die erste Säure ist demnach die Dioxybehensäure  $C_{22}H_{44}O_4$ , welche bei  $127^{\,0}$  schmilzt und bei  $115^{\,0}$  erstarrt. (Journ. f. prakt. Chemie 1889, p. 334.)

Oxydation der Ricinölsäure. W. Dieff erhielt unter denselben Bedingungen (siehe vorstehendes Referat) aus der Ricinölsäure zwei verschiedene Trioxystearinsäuren  $C_{18}H_{36}O_5$  oder  $C_{17}H_{32}(OH)_3COOH$ , von welchen die eine in Äther unlöslich, die andere darin löslich ist. Erstere schmilzt bei 137 bis 140°, letztere bei etwa 114°. (Journ. f. prakt. Chemie 1889, p. 339.)

Betelöl. J. Bertram und E. Gildemeister stellten sich das Betelöl selbst dar aus getrockneten Blättern von Piper Betle, welche ½ Proz. Ausbeute gaben. Das Betelöl ist eine bräunliche Flüssigkeit von angenehmem, gewürzhaften Geruch und 1,024 spez. Gewicht bei 15°. Es enthält etwa 70 bis 75 Proz. eines Phenols, welches durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge und Zersetzen der gebildeten Natriumverbindung mit Schwefelsäure und Vakuumdestillation rein erhalten wurde.

Das reine Betelphenol ist eine ölartige, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von starkem und sehr anhaftendem Geruch. In alkoholischer Lösung gibt es mit Eisenchlorid eine intensive blaugrüne Färbung. Es siedet ohne bemerkenswerte Zersetzung bei 254 bis 255° und hat bei 15° 1,067 spez. Gewicht. Es hat dieselbe Zusammensetzung C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub> wie das Eugenol, ist mit demselben aber nicht identisch, sondern nur isomer.

Der zweite Bestandteil des Betelöles, welcher beim Ausschütteln mit Kalilauge zurückbleibt, wurde durch fraktionierte Destillation behandelt, wobei die Hauptmenge zwischen 250° bis 275° überging. Mit Salzsäuregas behandelt, schied diese Fraktion nach mehrwöchentlichem Stehen nadelförmige, bei 117° bis 118° schmelzende Krystalle von Sesquiterpendihydrochlorat C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>. 2HCl aus. Dasselbe erhält man aus den um 270° siedenden Anteilen des Cubeben-, Sadebaum- und Patchouliöles, so daß in diesen dasselbe Sesquiterpen wie im Betelöl enthalten zu sein scheint. (Journ. f. prakt. Chemie 1889, p. 349.)

Kaliummagnesiumbromid. Nach Löwig wird aus dem Gemenge der Lösungen von Bromkalium und Brommagnesium ein Doppelsalz 2 K B r,  $M g B r_2 + 6 H_2 O$ erhalten. Nach W. Feit's Versuchen wurde eine Verbindung dieser Zusammensetzung nie erhalten. Er erhielt vielmehr ein mit Bromkalium gemischtes Doppelsalz der Formel K B r,  $M g B r_2 + 6 H_2 O$ , welches also dem Carnallit KCl. MgCl<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub>O entspricht. (Journ. f. prakt. Chemie 1889, p. 373.)

Van Deen's Blutprobe und Vitali's Eiterprobe wurden von E. Brücke genau studiert. Erstere ist das bequemste Mittel zur Entdeckung selbst der geringsten Mengen von Blut im Harn. Man gibt zu 5 bis 6 ccm Harn etwa 1 ccm eines Terpentinöles, welches am Korkstöpsel bereits Spuren seiner bleichenden Wirkung zurückgelassen hat, schüttelt und fügt dann 1 ccm Guajaktinktur hinzu. An der Grenzschicht tritt eine Bläuuung ein, welche sich durch Schütteln verbreitet. Ist die Blut-menge sehr gering, so muß man länger schütteln und dann absetzen lassen. Diese Probe ist indes nur dann direkt anwendbar, wenn der Harn eiterfrei ist, anderenfalls bläut er sich auch, wie Vitali gefunden hat, wenn kein Blut darin ist.

Verfasser gelangte zu folgenden Ergebnissen: 1. Die van Deen'sche Reaktion tritt mit frisch bereiteter wie auch mit älterer, der Luft und dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzter Guajaktinktur ein; indes eignet sich letztere besser zur Untersuchung des Harns. 2. Die Tinktur mußs mit kalt bereitetem Malzauszuge oder kalt bereiteter Mimosen-Gummilösung sofort deutlich und entschieden blau werden. 3. Man muß nach Vitali die Tinktur zuerst allein zusetzen und beobachten, ob Bläuung eintritt oder nicht. 4. Tritt keine Bläuung ein, so kann man die van Deen'sche Probe ohne weiteres vollenden. 5. Erzeugt schon die Tinktur für sich Bläuung, so filtriert man durch ein doppeltes oder dreifaches Filter und gibt die Tinktur auf den Filterrückstand, der sich bei Anwesenheit von Eiter im Urin blau färbt (Vitali's Probe). Durch mikroskopische Prüfung der im Glase verbliebenen letzten Tropfen wird dann die Diagnose ganz sicher gestellt. 6. Das Filtrat prüft man mit der Tinktur; bläut es sich nicht, so kann man die van Deen'sche Probe durch Zusatz von Terpentinöl vollenden. 7. Bläut das Filtrat die Tinktur noch, so kocht man es und setzt zu einer mittels kalten Wassers schnell abgekühlten Probe der gekochten Flüssigkeit etwas Tinktur. Bläut sie sich nicht mehr, so kann man jetzt die van Deen'sche Reaktion durch Hinzufügen von Terpentinöl beendigen. Nur eine in der ersten oder zweiten Minute auftretende Bläuung darf dann auf Blut bezogen werden, nicht aber Bläuungen, die erst nach 10 und mehr Minuten sichtbar und dann langsam deutstelle sichtbar u licher werden. 8. Bläut die Flüssigkeit auch nach dem Kochen die Tinktur noch ohne Terpentinölzusatz, so enthält der Harn entweder irgend eine vorläufig nicht näher bekannte Substanz, welche die Tinktur allein bläut und ihre Wirksamkeit durch Kochen nicht verliert, oder der Harn enthält Blut, und man befindet sich in dem von Schönbein erwähnten, vom Verfasser jedoch nie beobachteten Falle, dass man mit einer Tinktur arbeitet, welche für sich allein durch Blut gebläut wird. Diesen Fall kann man ausschließen, wenn man die fragliche Tinktur zuvor mit etwas gewässertem Blute prüft. 9. Harn, der bei van Deen's Probe bläut, diese Fähigkeit aber durch Kochen verliert, enthält weder Blut noch Hämoglobin, Methämoglobin oder Hämatin. (Monatsh. f. Chemie 1889, p. 129.)

Herniaria. Da das sogenannte Bruchkraut, Herniaria glabra und Herniaria hirsuta, welches als Volksmittel vielfache Anwendung findet und zu den Caryophyllaceen gehört, in die neueste Auflage der österreichischen Pharmakopöe aufgenommen ist, untersuchten L. Barth und

J. Herzig, ob dasselbe einen physiologisch wirksamen Bestandteil enthält.

Sie fanden, dass der alkoholische Auszug der Herniaria außer verschiedenen Extraktivstoffen Herniarin enthält und ein dem Saponin sowohl in seinen Eigenschaften wie in seiner toxischen Wirkung ähnliches Glukosid.

Das Herniarin hat die Zusammensetzung  $C_{10}H_8O_3$ ; es ist der Methyläther des Umbelliferons, welcher von Tiemann und Reimer bereits synthetisch dargestellt worden ist. — Das Glukosid gibt bei der Spaltung mit Salzsäure neben Zucker eine um ein Atom Sauerstoff reichere Substanz, welche Verfasser deshalb Oxysapogenin nennen. Dasselbe hat die Formel  $C_{14}H_{22}O_3$ . (Monatsh. f. Chemie 1889, p. 161.)

Caffeïn. R. Leipen studierte die Oxydation des Caffeïns mittels Ozons und fand, daß dieselbe in ganz derselben Weise verläuft wie die mit Kaliumchromat und Schwefelsäure. Als Reaktionsprodukte entstehen: Dimethylparabansäure, Ammoniak, Methylamin und Kohlendioxyd.

Verfasser stellte ferner oxalsaures Caffeïn  $(C_8H_{10}N_4O_2)_2H_2C_2O_4$  dar und fand, daß dasselbe eine große Beständigkeit hat, während nach E. Schmidt's Beobachtungen die Caffeïnsalze der anorganischen und der Fettsäuren durch Wasser in ihre Komponenten zerlegt werden. Übergießt man Caffeïn mit einer kalt bereiteten Oxalsäurelösung in geringem Überschusse und erhitzt, so scheiden sich aus der klaren Lösung beim Abkühlen farblose Krystallnadeln von Caffeïnoxalat aus, die durch Abwaschen mit kaltem Wasser gleich rein erhalten werden und selbst bei siebenmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser beständig blieben. (Monatsh. f. Chemie 1889, p. 184.)

Das Sonnenblumenöl besteht nach A. Hazura's Untersuchungen der Hauptsache nach aus den Glyceriden der Linolsäure  $C_{18}H_{32}O_2$  und der Ölsäure  $C_{18}H_{34}O_2$ . Da letztere nur in geringer Menge vorhanden ist, so bietet das Sonnenblumenöl das geeignetste Material dar zu einem eingehenden Studium der Linolsäure. (Monatsh. f. Chemie 1889, p. 190.)

Über Cadmiumsulfid berichtet N. v. Klobukow. Bei der Darstellung des Cadmiumsulfids auf nassem Wege werden je nach den Versuchsbedingungen verschieden gefärbte Produkte von Hellgelb bis Dunkelrot erhalten. Nach Buchner gibt es jedoch nur 2 Modifikationen des Cadmiumsulfides, die α-Modifikation von citronengelber Farbe und eine spezifisch schwerere β-Modifikation von mennigroter Farbe. Ersterer gibt er die einfache Formel CdS, während er die zweite durch Zusammenlagern von 4 bis 6 Molekülen der ersteren entstanden denkt. Die Niederschläge anderer Färbung sind Gemische dieser beiden Modifikationen, welche in chemischer Beziehung ein durchaus gleiches Verhalten zeigen und einer gegenseitigen Umwandlung fähig sind, die sowohl unter dem Einflusse chemischer Agentien, als auch durch die Wärme vor sich gehen kann. Klobukow fand, dass die α-Modifikation auch durch Druck oder Reibung in die β-Modifikation sich überführen läfst. Die Überführung gelingt sowohl mit bei 100° getrockneten, als auch mit lufttrockenen oder schwach angefeuchteten Proben auf verschiedenen Reibflächen. Die Umwandlung geht durch alle Nuancen bis zum ziegelroten Ton vor sich. Beide Modifikationen zeigen hexagonale Form, wie ja auch das in der Natur vorkommende CdS hexagonal ist. Der hexagonale Greenokit besitzt meistens eine honiggelbe Farbe, kommt aber auch in pomeranzengelben bis ziegelroten Modifikationen vor.

Ob man es in diesen Modifikationen mit polymeren Körpern zu thun hat, wie Buchner annimmt, oder mit metameren Verbindungen, könnte

sicher nur durch eine direkte Molekulargewichtsbestimmung festgestellt werden, welche jedoch mit den heutigen Mitteln noch nicht ausführbar ist. (Journ. f. prakt. Chemie 1889, p. 413.)

Über Eisencvanidverbindungen berichtet C. Rammelsberg.

Blei-Eisencvanid. Im Gegensatze zu Gintl, welcher durch Umsetzung von Ferricyankalium mit Bleiacetat Bleieisencyanid erhalten haben will, fand Rammelsberg, dass Ferricyankalium und Bleiacetat sich gegenseitig nicht zersetzen. Die Salze krystallisierten nebeneinander aus.

Bei der Anwendung von Bleinitrat dagegen geht Zersetzung vor sich unter Bildung eines doppelten Doppelsalzes. Bei Anwendung von 1 Molekül  $K_6$ Fe<sub>2</sub>Cy<sub>12</sub> auf 3 Moleküle Pb(NO<sub>3</sub>) wurde das bereits früher von Zepharovich dargestellte doppelte Doppelsalz von Bleieisencyanid und Bleinitrat der Formel  $(3 \text{ PbCy}_2 + \text{Fe}_2\text{Cy}_6) + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 12 \text{ H}_2\text{O}$  erhalten, während bei Verwendung von je einem Molekül ein doppeltes Doppelsalz von Kaliumeisencyanid und 2 Molekülen Bleieisencyanid auskrystallisierte:  $(KCy + Fe_2Cy_6) + 2 (3 PbCy_2 + Fe_2Cy_6) + 18 H_2O$ .

Bleieisencyanid 3 PbCy<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>Cy<sub>6</sub> oder Pb<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Cy<sub>12</sub> wird erhalten durch Einwirkung von Wasserstoff-Eisencyanid auf kohlensaures Blei. Beim Verdampfen im Vakuum scheidet es sich in kleinen, gelbbraunen, in Wasser leicht löslichen Blättchen der Formel Pb3Fe2Cy12 + 4 H2O aus.

Silber-Eisencyanid. Der gelbe Niederschlag, auch bei Überschufs von  $K_6Fe_2Cy_{12}$  gefällt, ist die reine Verbindung  $Ag_6Fe_2Cy_{12}$ . Sie wird von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen. Durch Zersetzung mit einer unzureichenden Menge Chlorwasserstoffsäure liefert dieses Salz reines Wasserstoff-Eisencyanid oder Ferricyanwasserstoffsäure H<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>Cy<sub>1</sub>2. (Journ. f. prakt. Chemie 1889, p. 455.)

Aromatische Wismutverbindungen stellten A. Michaelis und A. Marquardt dar. Es ist hiermit die vom ersteren sich gestellte Aufgabe, alle in die Stickstoffgruppe gehörenden Elemente in die aromatische Reihe einzuführen — worüber an dieser Stelle bereits mehrfach berichtet worden ist —, als gelöst zu betrachten. In dieser Schlufsabhandlung besprechen Verfasser das Wismuttriphenyl (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Bi, das Wismuttritolyl (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi, das Wismuttrixylyl (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Bi und verschiedene Derivate derselben. (Liebig's Annalen d. Chemie 1889, Bd. 251, p. 323.)

Über Mandragora-Alkaloide berichtet Felix B. Ahrens, welcher 1000 g Mandragorawurzel, die bereits über 100 Jahre alt war, von Apotheker Werner-Breslau zur Untersuchung erhalten hatte.

Die gepulverte Wurzel wurde 8 Tage lang mit Alkohol maceriert, dann ausgepresst, filtriert und der Spiritus abdestilliert. Der Rückstand wurde mit angesäuertem Wasser aufgenommen, mit Kaliumcarbonat übersättigt und mit Ather ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Athers hinterblieb ein Alkaloid in Form eines wenig gefärbten, nach dem Stehen über Schwefelsäure spröden Harzes, das an der Luft feucht wurde und gegen 77 bis 79° schmolz; seine ätherische Lösung reagierte alkalisch. Mit Schwefelsäure neutralisiert hinterblieb beim Eindunsten der Lösung ein in weißen, glänzenden Schuppen krystallisierendes, zerfließliches Sulfat, dessen Lösung bedeutende Pupillenerweiterung hervorrief. Das Mandragora-Alkaloid, welches Verfasser Mandragorin nennt, hat die Zusammensetzung C17H23NO3 und ist ein neues Isomeres der Belladonna-Alkaloide.

Durch Ausziehen der alkoholischen Pressrückstände mit salzsäurehaltigem Wasser, Übersättigen mit Kaliumcarbonat, Ausschütteln mit Ather u. s. w. wurde noch ein zweites Alkaloid in Form öliger Tröpfchen erhalten, dessen Sulfat nicht krystallisierte. Seine Lösung bewirkte ebenfalls Pupillenerweiterung. Zur Bestimmung der Formel desselben fehlte es noch an Material, wahrscheinlich ist es jedoch ebenfalls ein Isomeres der Atropa-Alkaloide. Doppelsalze derselben:

|               | Aurat           | Chloroplatinat                                    | Quecksilberchlorid-<br>doppelsalz                |  |  |
|---------------|-----------------|---|--|--|--|
| Atropin       | Schmp. 135—137° | gelbe, monokline<br>Krystalle                     | pflasterart. Nieder-<br>schlag.                  |  |  |
| Hyoscyamin .  | Schmp. 160 °    | trikline Krystalle,<br>Schmp. 207—210°            | Öl, bald zu Tafeln erstarrend.                   |  |  |
| Hyoscin       | Schmp. 1980     | kl. Oktaëder, lösl.<br>in Äther-Alkohol           | amorph oder ölig.                                |  |  |
| Mandragorin . | Schmp. 153—155° | schwer lösl. Warz.,<br>Schmp. 194—196°            | schwer lösl. Nädel-<br>chen, Schmp.<br>160-161°. |  |  |
|               | Schmp. 147—153° | hellgelbesKrystall-<br>pulver, Schmp.<br>179—181° | breite, federkiel-<br>artige Nadeln.             |  |  |

Verfasser wird die Untersuchung, sobald er frisches Material erhalten hat, fortsetzen. (Liebig's Annalen d. Chemie 1889, Bd. 251, p. 312.)

Zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Pflanzenzellmembranen teilt E. Schulze mit, daß in den von ihm sowie von E. Steiger und W. Makwell untersuchten pflanzlichen Objekten (den Samen der Sojabohne, den Erbsen, Wicken, Acker- und Kaffeebohnen, den Dattelkernen, Kokos- und Palmkuchen, den jungen Rotklee- und Luzernepflanzen) die Zellmembranen neben der bisher als Cellulose bezeichneten Substanz noch mehrere andere Kohlehydrate enthalten. Dieselben unterscheiden sich von der ersteren dadurch, daß sie weit leichter durch Säuren in Zucker übergeführt werden und daß sie im Kupferoxydammoniak sich nicht lösen. Ferner liefert die Cellulose bei der Verzuckerung nur Dextrose, während diese Kohlehydrate dabei in andere Zuckerarten übergehen. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 1192.)

Zur Unterscheidung des Resorcins von Carbol- und Salicylsäure giebt H. Boddé folgende Reaktionen an: Setzt man zu einer Lösung von Resorcin in Wasser oder Spiritus einige Tropfen Natriumhypochloridlösung, so tritt violette Färbung auf, die bald in gelb übergeht. Beim Erwärmen oder bei reichlicherem Zusatz von Natriumhypochlorid nimmt die Flüssigkeit eine dunkelgelbrote oder dunkelbraune Farbe an. Die vorübergehende violette Färbung ist noch deutlich sichtbar bei einer Lösung von 1 Teil Resorcin in 10 000 Teilen Wasser, wobei auch die gelbe Färbung eine bleibende ist. Carbol-, Salicyl-, Benzoësäure zeigen die violette Färbung nicht, die Flüssigkeit bleibt farblos oder zeigt nur eine geringe Fluorescenz, nach dem Erwärmen wird sie nur ein wenig gelb.

Setzt man ferner zu einer Resorcinlösung zuerst einige Tropfen Salmiakgeist und dann einige Tropfen Natriumhypochloridlösung, so entsteht eine vorübergehende rotviolette Färbung: dann wird die Flüssigkeit gelb und beim Kochen dunkelgrün. Salicylsäure, Benzoësiure und Antifebrin werden unter diesen Bedingungen nicht gefärbt, Carbolsäure iedoch wird grünlich-blau. (Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chem. en Toxikol. 1889, p. 163.)

Wein. 657

### Nahrungs- und Genussmittel, Gesundheitspslege.

Wein. Die freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie hat darüber verhandelt, ob und wieviel schweflige Säure im Weine zulässig sei. E. List-Würzburg hat untersucht, wie schnell die schweflige Säure im Weine in Schwefelsäure übergeht und gefunden, dass in jungem Wein die Oxydation schon innerhalb weniger Monate relativ leicht und glatt sich vollzieht, während sie in älterem fertigen Wein sehr lange erhalten bleibt. Die von ihm gefundenen Zahlen überschreiten bei weitem die Grenzen, die bislang für schweflige Säure angenommen worden.

Hermann Kämmerer-Nürnberg teilte seine Erfahrungen aus dem städtischen Untersuchungsamt mit, wonach enthielten:

| in 100 ccm Wein                           | höchsten | niedrigsten       | mittleren |
|---|----------|-------------------|-----------|
|   | S        | chwefeldioxydgeha | lt        |
| 38 Proben Weifswein 17 Rotwein 9 Süfswein | 0,0210 g | 0,0032 g          | 0,0093 g  |
|   | 0,0083 g | 0,0012 g          | 0,0036 g  |
|   | 0,0046 g | 0,0004 g          | 0,0017 g. |

Als mittlerer Schwefeldioxydgehalt von 65 Proben ergab sich in 100 ccm Wein 0,0093 g.

An Schwefelsäure wurde gefunden:

|          | in 100 co | em Wein |     |   | höchster            | niedrigster<br>Gehalt an H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | mittlerer            |
|----------|-----------|---------|-----|---|---------------------|---|----------------------|
|          | Proben    | Weisswe | in. | • | 0,1524 g            | 0,0214 g  | 0,0678 g             |
| 26<br>16 | 77        | 77      |     |   | 0,0912 g $0,2180$ g | 0,0158 g<br>0,0511 g                                    | 0,0456 g<br>0,0888 g |

Ludwig Pfeiffer-München gibt, da ein vollständiger Verzicht auf die schweflige Säure nicht möglich wäre, folgende Gesichtspunkte, damit verhütet würde, daß zu große Quantitäten schwefliger Säure in die fertigen Produkte übergingen:

- I. Soweit SO<sub>2</sub> und ihre Salze zur Reinigung der Rohprodukte und der zur Herstellung von Wein und Bier benutzten Geschirre und Apparate verwendet wird, ist dies zu gestatten; jedoch ist Sorge dafür zu tragen, dass ein Überschuss thunlichst vermieden oder wieder entfernt wird.
- II. Das Schwefeln der Weinfässer ist als einzige Maßregel zur Verhütung von Zersetzungen im fertigen Wein nicht zu umgehen; jedoch soll beim Schwefeln nicht mehr Schwefel verwendet werden, als erfahrungsgemäß nötig ist, um den gewünschten Effekt zu erzielen. Die geschwefelten Fässer sollen in der Regel ganz gefüllt werden. Teilweises Anfüllen, noch mehr nachträgliches Schwefeln eingefüllter Weine ist möglichst zu vermeiden.
- III. Frisch geschwefelter oder in frisch geschwefelte Fässer eingefüllter Wein darf nicht sofort in den Handel kommen. Es muß vielmehr durch längeres Lagern Gelegenheit geboten werden, daß die im Wein enthaltene schweflige Säure sich allmählich zu Schwefelsäure oxydieren kann.
- IV. Der Zusatz schwefligsaurer Salze und flüssiger schwefliger Säure zum Bier und Wein ist ausnahmslos zu verbieten. Für verderbende Weine, deren Verderbnis aber die Geniefsbarkeit nicht ausschliefst, ist erneutes mäßiges Schwefeln allein zulässig.

Egger-Mainz ist bei der Prüfung des Weines mittels der Diphenylaminreaktion zu folgendem Schluß gekommen: Der Nachweis der Salpetersäure gibt einen wertvollen Anhaltspunkt zur Beurteilung, ob eine Verlängerung (Gallisierung, Petiotisierung) eines Weines stattgefunden hat; doch kann der Beweis für eine solche Verlängerung nicht ausschließlich auf den Nachweis von Salpetersäure basiert werden; es müssen vielmehr noch andere Beweisgründe vorliegen, um eine Verlängerung bestimmt behaupten zu können.

Nach Möslinger-Speier gilt obiges auch vom Nachweis einer Fälschung von Milch durch Zusatz von Wasser. (Ber. d. V. bayer, Vertr.

d. angew. Chemie VII., p. 64.)

Verwendung der Borsäure zur Konservierung von Nahrungsmitteln. Julius Mattern teilt zunächst die Resultate seiner Untersuchungen über die konservierenden Eigenschaften der Borsäure mit. Er hat gefunden, daß der Wert der Borsäure als Milchkonservierungsmittel überschätzt worden ist, weil man die sanitäre Seite der Frage außer Betracht gelassen hat. Fleisch kann durch Bestreuen mit Borsäurepulver oder durch Einlegen in 4 proz. Borsäurelösungen mehrere Wochen hindurch in einem genußfähigen Zustande erhalten werden. Durch Wechseln der Lösungen in Intervallen von acht Tagen wird die Konservierung begünstigt.

Eine mehrtägige Einwirkung von 2-, 3-, 4- und 5 proz. Borsäurelösungen zur Bierwürze zugesetzt, beeinträchtigt die Entwickelungsfähigkeit der Hefe nur sehr wenig, und eine Abtötung der Bierhefe kommt selbst nicht

in konzentrierten Borsäurelösungen zustande.

4- bis 5 proz. Borsäurelösungen vermögen sporenfreie Bakterien nicht zu töten; wohl aber vermag 0,8- bis 1 proz. Borsäure die Entwickelung

von Bakterien zu verhindern.

Da Mattern gefunden hat, daß sowohl bei intravenöser Injektion der Borsäure wie bei Einführung in den Magen oder unter die Haut Vergiftungserscheinungen auftreten, so kommt derselbe zu dem Schluß, daß es am besten wäre, die Borsäurekonservierung für alle Getränke zu verbieten, zumal es einfachere Konservierungsmethoden gibt. Weniger bedenklich ist die Verwendung der Borsäure zur Konservierung von Fleisch oder Fleischwaren, wennschon es notwendig ist, daß letztere nur mit der Aufschrift "Borsäure-Fleischkonserve" in den Handel gebracht werden dürfen. (Ber. d. V. bayer. Vertr. d. angew. Chemie VII, p. 36.)

Thee und Kakao. Paul Zipperer-Darmstadt hat die Indolreaktion verwertet zum Nachweis von Verfälschungen im Thee und Kakao. Die in den echten Theeblättern sich findenden Idioplasten werden durch Indol deutlich gelbrot bis karmoisinrot gefärbt, während bei den Verfälschungen, wie Blätter von Prunus avium, von Magnolia Soulangeana, von Camellia japonica, andere Färbungen auftreten.

Die Indolreaktion zum Nachweise einer Beimengung von Kakaoschalen zu Kakaopräparaten zu benutzen, stößt dagegen auf große Schwierigkeiten. (Ber. d. V. bayer. Vertr. d. angew. Chemie VII, p. 64.)

J. Moeller hat zwei Sorten von Ziegelthee aus Blättern und Pulver analysiert und gefunden:

|   |  |  | Asche        | Extrakt        | Gerbstoff    | Thein           |
|---|--|--|--------------|----------------|--------------|-----------------|
| im Blätterziegelthee<br>im Pulverziegelthee |  |  | 6,94<br>8,03 | 31,75<br>36,10 | 9,75<br>7,90 | 0,925 $2,324$ . |

Bemerkenswert ist der hohe Theingehalt. Verfasser fand den Aufgufs des Ziegelthees nicht so wohlschmeckend wie den guter Theesorten, was er darauf zurückführt, daß der Ziegelthee nicht dem üblichen Röstverfahren unterlegen hat. (Chem.-Zoit. XIII, Chem. Rep., p. 86.)

Pfeffer. Nach F. W. Stoddart besteht ein ausgedehnt angewendetes Verfälschungsmittel für Pfeffer aus einem innigen, fein gemahlenen Gemisch von Reisstärke, Schwerspat, Calciumcarbonat und Bleichromat. Letzteres macht etwa 10 Proz. des Gemenges aus. Die Mineralstoffe können durch Schütteln mit Chloroform abgeschieden werden. Der ausgewaschene Rückstand wird zum Nachweis des Bleichromats mit Natriumcarbonat gekocht; nach dem Erkalten wird nach Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd und Äther mit Salzsäure angesäuert, worauf die charakteristische blaue Färbung der Ätherschicht eintritt. (Chem.-Zeit. XIII, Chem. Rep., p. 86.)

Kaffeebohnen. T. F. Hanausek berichtet über künstliche, in Pest hergestellte Kaffeebohnen, welche steinhart sind, in Wasser erweichen und beim Erwärmen unter Braunfärbung der Flüssigkeit zerfallen. Leicht unterscheidbar sind sie von den echten Kaffeebohnen durch das Fehlen des hellen Innensamenhäutchens. Außerdem findet sich längs der Kontur der künstlichen Bohnen ein Prefsrand, welcher das durch das Aufpressen des Formdeckels herausgedrückte Teigmaterial vorstellt. Die Hauptmasse dieser Bohnen besteht aus Weizenkleie, in der sich Gewebeelemente der schwarzen Fruchtschale des Pfeffers finden. (Chem.-Zeit. XIII, Chem. Rep., p. 86.)

### Vom Auslande.

Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure und die Bildung der Sulfoxyarsensäure hat Leroy W. McCay gearbeitet und dabei interessante und sehr wichtige Beobachtungen gemacht.

Wirkt Schwefelwasserstoff ein auf eine angesäuerte Lösung von

Arsensäure, so können folgende Produkte auftreten:

A. Sulfoxyarsensäure oderB. Arsenpentasulfid oder

C. Eine Mischung von Arsenpentasulfid, Arsentrisulfid und Schwefel.

A. Sulfoxyarsensäure ist das Endprodukt, wenn die Menge des auf die Arsensäure einwirkenden Schwefelwasserstoffes sehr viel geringer ist, als die Menge der vorhandenen Arsensäure. (McCay.)

### $H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3S + H_2O.$

B. Arsenpentasulfid ist das Endprodukt, wenn die Lösung der Arsensäure mit H<sub>2</sub>S gesättigt wird und einige Zeit gesättigt bleibt. Wir können hier vier Fälle unterscheiden:

a) Arsenpentasulfid bildet sich, wenn die Arsensäurelösung warm gehalten und ein rapider Strom von H<sub>2</sub>S längere Zeit durch-

geleitet wird. (Bunsen.)

b) Arsenpentasulfid wird gebildet, wenn die Arsensäurelösung in eine Flasche gebracht, dieselbe fast ganz mit aufgekochtem kalten Wasser gefüllt und nun H<sub>2</sub>S bis zur Sättigung eingeleitet wird. Die Flasche wird dann sorgfältig verkorkt und eine Stunde lang in kochend heißes Wasser gestellt. (McCay.)

c) Arsenpentasulfid wird gebildet, wenn durch eine kalte Arsensäurelösung längere Zeit ein rapider Strom von H<sub>2</sub>S geleitet

wird. (Brauner und Tomiček.)

d) Arsenpentasulfid wird gebildet, wenn die kalte Arsensäurelösung in eine Flasche gebracht, dieselbe mit reinem Wasser aufgefüllt und nach Sättigung mit H<sub>2</sub>S und sorgfältiger Verschliefsung der Flasche zwei Wochen zur Seite gestellt wird. (McCay.)

Zum Beweise der Richtigkeit dieser Aufstellungen gibt der Autor folgende Daten:

Verwendet wurde eine Lösung von 25 g H2KAsO4 in 2000 ccm H2O:

Verwendet: Berechnet: Gefunden:
1. 25 ccm der H<sub>2</sub>KAsO<sub>4</sub>-Lösung 0,2674 As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 0,2675 As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>
2. 25 ccm der H<sub>2</sub>KAsO<sub>4</sub>-Lösung 0,2670 As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 0,2669 As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>
3. 50 ccm der H<sub>2</sub>KAsO<sub>4</sub>-Lösung 0,5340 As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 0,5350 As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>

1.  $H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3S + H_2O$ . 2.  $2H_3AsO_3 \cdot S + 3H_2S = As_2S_5 + 6H_2O$ .

C. Ein Gemenge von Arsenpentasulfid, Arsentrisulfid und Schwefel ist das Endprodukt, wenn die warme oder kalte Arsensäurelösung nicht vollständig mit H<sub>2</sub>S gesättigt ist. Hier tritt mehr H<sub>2</sub>S in Aktion als bei A., aber bei weitem nicht so viel als bei B. Die Lösung kann auf ca. 70° C. erwärmt und ein langsamer Strom H<sub>2</sub>S kürzer oder länger durchgeleitet werden. Durch das Erwärmen wird das Gesättigtbleiben verhütet; wie wir oben gesehen haben, bildet sich alle in Arsenpentasulfid, wenn die Arsensäurelösung mit H<sub>2</sub>S gesättigt bleibt.

Die Bildung des Gemenges von Pentasulfid, Trisulfid und Schwefel können wir uns wie folgt erklären: Wirkt H<sub>2</sub>S auf Arsensäure ein, so bildet sich zuerst Sulfoxyarsensäure. Letztere nun wird an den Stellen der Flüssigkeit, welche temporär mit H<sub>2</sub>S gesättigt sind, in Arsenpentasulfid umgesetzt, welches niederfällt. Andere Mengen der Sulfoxyarsensäure werden wahrscheinlich in arsenige Säure, Wasser und Schwefel umgewandelt. Die arsenige Säure wird dann durch Einwirkung von H<sub>2</sub>S als Trisulfid gefällt. Autor ist der Ansicht, daß die Bildung der arsenigen Säure nicht auf einer Reduktion der Arsensäure, sondern einer Spaltung der Sulfoxyarsensäure beruht.

1.  $H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3S + H_2O$ . 2.  $2H_3AsO_3S + 3H_2S = As_2S_5 + 6H_2O$ .

2.  $2 \text{ H}_3 \text{As} 0_3 \text{S} + 3 \text{ H}_2 \text{S} = \text{As}_2 \text{S}_5 + 0 \text{ H}_2 \text{O}$ . 3.  $2 \text{H}_3 \text{As} 0_3 \text{S} + 6 \text{HCl} = \text{As}_2 \text{Cl}_6 + 6 \text{H}_2 \text{O} + 2 \text{S}$ .

4.  $As_2Cl_6 + 3H_2S = As_2S_3 + 6HCl.$ 

Sulfoxyarsensäure ist, wie McCay nachgewiesen hat, im freien Zustande existenzfähig. Die Lösung wird aber nicht, wie Preis angibt, beim Kochen mit Salzsäure unter Bildung von Arsenpentasulfid zersetzt, sondern es bildet sich, wie McCay mehrmals beobachtet hat: arsenige Säure, Wasser und Schwefel. McCay ist der Ansicht, daß Preis bei Anstellung seiner Versuche nicht Sulfoxyarsensäure, sondern ein Gemenge von Natriumarseniat und Natriumsulfoarseniat vor sich hatte.

$$2(H_3AsO_3S) = As_2O_3 + 3H_2O + 2S.$$

(John C. Green School of Science, Princeton. N. J. from Amer. Chemic. Journ. Vol. X No. 6.)

L. R.

Darstellung von Ammoniak und Chlor mittels Chlorammonium. L. Mund empfiehlt folgendes Verfahren: Chlorammonium wird durch Erhitzen verflüchtigt und die Dämpfe über Nickeloxyd, welches auf ca. 400° erhitzt ist, geleitet. Das Chlor verbindet sich mit dem Nickel, während das frei werdende Ammoniak in passender Weise verdichtet wird. Das Nickeloxyd kann wieder regeneriert werden, indem man überhitzten

Wasserdampf von 450° über das Nickelchlorür leitet, wobei das Chlor als Salzsäure entfernt und verdichtet wird. Wird anstatt überhitzten Wasserdampfes zur Regenerierung des Nickeloxyds Luft von 500°C. verwendet, so entweicht anstatt Salzsäure Chlor (5 bis 7 Proz. der aus dem Apparate ausströmenden Gasmengen).

Anstatt Nickeloxyd können auch andere Oxyde zur Zerlegung des Chlorammoniums Verwendung finden. (Rev. scientif., durch Journ. de Pharm.

et de Chim. T. XIX, 1889, p. 460.)

George M. Beringer prüfte eine Reihe von Mandelölsorten des Handels, um sich einerseits von der Güte der Handelsware, andererseits von dem Werte der von der Vereinigten Staaten- und deutschen Reichs-Pharmakopöe recipierten Untersuchungsmethoden zu überzeugen.

Die physikalische Prüfung ergab folgende Resultate:

| No.                                       | Spez.<br>Gewicht   | Farbe   | Geruch und Geschmack   |
|---|--|---|--|
| 1<br>2<br>3<br>4<br>5<br>6<br>7<br>8<br>9 | 0,9172<br>0,9195<br>0,91855<br>0,9191<br>0,92195<br>0,9165<br>0,9207<br>0,9128<br> | blaßgelb, fast farblos<br>schön gelb<br>sehr schwach gelb<br>schwach gelb<br>blaßgelb<br>schwach gelb<br>schön gelb<br>blaßgelb<br>schwach gelb | mild, nufsartig. ausgesprochen nufsartiger Geschmack. mild, nufsartig. mild, nufsartig. entschieden nufsartig. mild, nufsartig. nufsartig. nufsartig. entschieden nufsartig. mild, schwach nufsartig. schwach nufsartig, mild. |
| 11<br>12                                  | 0,9186<br>0,9181   | blafsgelb, fast farblos<br>schwach gelb   | mild, kaum nufsartig. schwach nufsartig, offenbar aus bitteren Mandeln ge- prefst.   |
| 13  | 0,9167   | gelb  | kaum nußartig, mit Petroläther aus bitteren Mandeln extrahiert.  |
| 14  | 0,9169   | gelb  | kaum nufsartig, mit Petrol-<br>äther aus süfsen Mandeln<br>extrahiert.   |

No. 1, 3 und 12 sind reine Mandelöle des Handels, No. 13 und 14 vom Autor selbst bereitet. Aus den spez. Gewichten desselben, zwischen 0,9167 und 0,9185 schwankend, schlägt Beringer als Grenze des spez. Gewichts 0,916 bis 0,919 vor.

Bezüglich der Löslichkeit des reinen Mandelöles in Alkohol fand Beringer, daß sich 1 Teil Öl in 4 Teilen absoluten Alkohols in der Wärme des Wasserbades löst, während von kaltem absoluten Alkohol 34 Teile zur vollständigen Lösung eines Teiles Öl erforderlich sind.

Von den 12 Ölen des Handels, die Beringer neben den zwei von ihm selbst bereiteten untersuchte, entsprechen nur drei den an reines Öl zu stellenden Anforderungen; drei scheinen aus Pfirsichkernöl, vier aus einer Mischung von Sesam- und Erdnufsöl, eines aus einer Mischung aus Mandelöl und Schmalzöl, eines aus reinem Erdnufsöl zu bestehen.

Die Resultate der Einwirkung chemischer Agentien auf die Öle sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

| No. | Probe<br>der Vereinigten Staaten-<br>Pharmakopöe:<br>2 gutt. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 8 gutt. Öl | Probe<br>der deutschen Reichs-Pharmakopöe:<br>15 Teile Öl, 2 Teile Wasser,<br>3 Teile rauchende Salpetersäure |
|-----|--|---|
| 1   | gelb, obere Schicht grün,<br>beim Schütteln grau<br>werdend; fast farblos                                | weiße Mischung, Öl in 24 Stunden<br>fast vollständig feste, weiße Masse;<br>saure Flüssigkeit farblos         |
| 2   | hellbraun, rotbraun<br>werdend; beim Schütteln<br>schmutzig olivenbraun                                  | gelbe Mischung, in 24 Stunden Öl<br>in 2 Schichten, teilweise erstarrt;<br>Säure hell orange                  |
| 3   | hellgelb, obere Schicht<br>grünlich, beim Schütteln grau<br>werdend; fast farblos                        | weiße Mischung, Öl in 24 Stunden<br>fest; saure Flüssigkeit farblos   |
| 4   | gelb, beim Umschütteln<br>grau; fast farblos   | pfirsichblütrot, in 24 Stunden teilweise fest; saure Flüssigkeit farblos                                      |
| 5   | dunkelbraun, mit schwarzen<br>Flocken; beim Schütteln<br>dunkel olivenbraun werdend                      | Mischung weiß, Öl nach 24 Stunden<br>nicht fest, gelb; Säure gelb   |
| 6   | hell orange; beim Schütteln<br>fast farblos  | pfirsichblütrot, nach 24 Stunden fast<br>ganz fest; Säure farblos   |
| 7   | bräunlich-gelb, am oberen<br>Rande grün werdend; beim<br>Schütteln schmutzig oliv.                       | rötlich, in orange übergehend,<br>Öl nach 24 Stunden gelb, nicht fest;<br>Säure farblos                       |
| 8   | dunkelrotbraun;<br>beim Schütteln olivenbraun  | orangefarbene Mischung, Öl nach 24<br>Stunden gelb, nicht fest; Säure gelb                                    |
| 9   | gelb, obere Schicht<br>grünlich; beim Umschütteln<br>farblos   | pfirsichblütrot, nach 24 Stunden Öl<br>fest; saure Flüssigkeit farblos  |
| 10  | gelb, dunkler werdend,<br>beim Schütteln hellgrau mit<br>dunklen Flocken                                 | gelb, Öl nach 24 Stunden gelb, nicht<br>erstarrt; Säure blafsgelblich   |
| 11  | gelb;<br>beim Umschütteln grau   | weiße Mischung, in 24 Stunden Öl<br>fest, crèmeweiß; Säure farblos  |
| 12  | gelb;<br>beim Umschütteln farblos  | weiße Mischung, in 24 Stunden Öl<br>fast fest; Säure farblos  |
| 13  | Öl aus bitteren Mandeln;<br>gelb; beim Umschütteln<br>grau, mit gelblichem Stiche                        | weiße Mischung, in 24 Stunden fest;<br>Säure farblos  |
| 14  | aus süfsen Mandeln, gelb;<br>beim Schütteln blaugrau   | weisse Mischung,<br>in 24 Stunden fast vollständig fest;<br>saure Flüssigkeit farblos                         |

| <sup>1</sup> / <sub>3</sub> Volumen HNO <sub>3</sub> (1,42) | Salzsäure<br>und<br>Zucker | Salzsäure<br>(1,20) | Jod-<br>Absorption | No. |
|---|----------------------------|---------------------|--------------------|-----|
| weifs;<br>Säure farblos                                     | unverändert                | unverändert         | 96,646             | 1   |
| grünlich, in gelb übergehend; Säure orange                  | rot                        | grün                | 106,260            | 2   |
| weifs;<br>Säure farblos                                     | unverändert                | unverändert         | 99,176             | 3   |
| pfirsichblütrot;<br>Säure farblos                           | unverändert                | unverändert         | 99,935             | 4   |
| zuerst grünlich,<br>dann gelb werdend;<br>Säure gelb        | rot                        | grün                | 106,766            | 5   |
| pfirsichblütrot;<br>Säure farblos                           | unverändert                | unverändert         | 98,147             | 6   |
| gelb; Säure gelb  | rot                        | grün                | 106,48             | 7   |
| grünlich, in gelb übergehend; Säure gelb                    | rot                        | grün                | 109,802            | 8   |
| pfirsichblütrot;<br>Säure farblos                           | unverändert                | unverändert         | 93,989             | 9   |
| orangerot;<br>Säure farblos                                 | orange                     | unverändert         | 105,874            | 10  |
| weifs;<br>Säure farblos                                     | unverändert                | unverändert         | 91,586             | 11  |
| weifs;<br>Säure farblos                                     | unverändert                | unverändert         | 96,646             | 12  |
| weiß;<br>Säure farblos                                      | unverändert                | unverändert         | 97,594             | 13  |
| weifs;<br>Säure farblos                                     | unverändert                | unverändert         | 97,744             | 14  |

Über Bildung von Stickstoffverbindungen während langsamer Oxydationsprozesse. Berthelot hat beobachtet, dass sich bei längerer Aufbewahrung von Äthyläther unter dem Einfluss von Luft und Licht (in nur teilweise gefüllter Flasche) außer Äthylperoxyd auch bildet. Wird Ather mit Salpetersäure ein solcher nitratfreiem Kalkwasser ausgeschüttelt, das Kalkwasser vorsichtig zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit einigen Tropfen Wasser aufgenommen und abermals das Wasser verdunstet, so erhält man auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure und Ferrosulfat die charakteristische Salpetersäurereaktion. Durch Diphenylamin trat eine Blaufärbung ein, doch kann dies nicht als Beweis für die Anwesenheit von Salpetersäure gelten, da auch andere Oxydationsmittel mit Diphenylamin eine Blaufärbung geben.

Analoge Versuche stellte der Verfasser auch mit Terpentinöl an, dieselben führten aber zu keinem bestimmten Resultate, da der Nachweis der Salpetersäure mit konzentrierter Schwefelsäure und Ferrosulfat durch anderweitige störende Braunfärbungen erschwert resp. unmöglich gemacht

wurde.

Dieselben Schwierigkeiten boten Mesitylen, Bittermandelöl und Ölsäure.

Ferner versuchte Berthelot die Streitfrage zu entscheiden, ob bei der langsamen Oxydation des feuchten Eisens an der Luft Stickstoff in Ammoniak übergeführt wird; er erhielt aber nur so geringe Mengen von Ammoniak, daß kein bestimmter Schluß aus letzteren Versuchen gezogen werden kann. (Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 417.)

Eine neue Methode der quantitativen Bestimmung des Lithiums, beruhend auf den verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen der Fluoride, veröffentlicht A. Carnot. Kalium-, Caesium- und Rubidiumfluorid sind in Wasser sehr leicht löslich, weniger leicht (in 25 Teilen kaltem Wasser) löst sich das Natriumfluorid. Viel schwieriger ist dagegen das Lithiumfluorid löslich; ein Teil des frisch gefällten, noch feuchten Salzes erfordert ca. 800 Teile Wasser und 1900 Teile eines Gemisches gleicher Teile Wasser und Ammoniak zur Lösung.

Zur Bestimmung des Lithiums bedient sich Verfasser eines von Siliciumfluorid befreiten Ammoniumfluorids. Die lithiumhaltige Lösung wird in einer gewogenen Platinschale auf wenige Kubikcentimeter eingedampft und dann entsprechend den Salzmengen der Flüssigkeit ein gewisses Quantum einer konzentrierten ammoniakalischen Ammonfluoridlösung sowie ein Überschufs von Ammoniak zugesetzt. Es bildet sich ein weißer, gallertartiger Niederschlag von Lithiumfluorid, man läfst einen Tag stehen, dekantiert dann fast die gesamte Flüssigkeitsmenge auf ein kleines Filter, bringt auf den Niederschlag in der Schale einige Kubikcentimeter Wasser, dem Ammoniak und Ammoniumtluorid zugesetzt ist, dekantiert wieder und wiederholt dieses Verfahren noch einigemal, damit alle löslichen Alkalisalze entfernt werden. Die flüchtigen Stoffe werden durch schwaches Erhitzen verjagt, das Filter eingeäschert, die Asche mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure behandelt und mit dem Inhalt der Platinschale vereinigt. Die überschüssige Schwefelsäure wird durch schwaches Glühen verjagt und das neutrale Lithiumsulfat gewogen. Zur Berechnung des in Lösung gegangenen Lithiumfluorids wird das gesamte Waschwasser gemessen und auf je 7 ccm Flüssigkeit 2 mg Lithiumsluorid (entsprechend 4 mg Lithiumsulfat) gerechnet und der oben gefundenen Lithiumsulfatmenge zugerechnet.

Zum Schluss teilt Verfasser noch die Resultate einiger ausgeführten Analysen mit:

1. Aus einer Mischung von 0,100 Lithiumcarbonat, 0,300 Soda, 0,300 Kaliumnitrat wurden erhalten 0,148 Lithiumsulfat (Berechnung: 0.1486 LioSO<sub>4</sub>).

0,050 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,350 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,450 KCl ergaben 0,075 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Berechnung: 0,0743).

3. 0,030 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,120 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,060 KNO<sub>3</sub> ergaben **0.045** Li<sub>5</sub>SO<sub>4</sub> (Berechnung: 0,0446).

4.  $0,100 \text{ Li}_2\text{CO}_3$ ,  $0,200 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ , 0,200 KCl ergaben **0,1475** Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Berechnung: **0,1486**).

(Journ, de Pharm, et de Chim. T. XIX, 1889, p. 427.)

Vorschriften zu Metalllegierungen, die als Ersatz für Stahl zur Anfertigung von Uhrfedern und anderen Metallgegenständen Verwendung finden, die gegen die Einflüsse von Luft, Feuchtigkeit, Elektricität und Magnetismus unempfindlich sein sollen, und deren Elasticität auch bei bedeutenden Temperaturschwankungen empfindlich konstant bleiben muß, veröffentlicht M. Paillard:

|    | -,   |      |      |      |      |      |                                |                            |                                     |                  |
|----|--|------|------|------|------|------|--------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|------------------|
| 1. | Palladium .<br>Kupfer<br>Eisen                   |      |      |      |      |      |                                | bis<br>"                   | 75<br>25<br>5                       | Teile,           |
| 2. | Palladium Kupfer Eisen                           |      |      |      |      |      | 20                             | n<br>n                     | 75<br>30<br>20                      | n<br>n           |
| 3. | Palladium Kupfer Nickel Gold Platin Silber Stahl | <br> | <br> | <br> | <br> | <br> | 15<br>1<br>1<br>1 <sub>3</sub> | n<br>n<br>n<br>n           | 75<br>25<br>5<br>21<br>2<br>10<br>5 | n<br>n<br>n<br>n |
| 4. | Palladium Silber Kupfer Gold Platin Nickel Stahl | <br> | <br> | <br> | <br> | <br> | 15<br>15<br>2<br>2             | n<br>n<br>n<br>n<br>n<br>n | 50<br>25<br>25<br>5<br>5<br>5<br>5  | n<br>n<br>n<br>n |

Bei Vorschrift 1 wird die Hälfte des Palladiums mit den anderen metallischen Elementen unter Zusatz von Borax und gepulverter Holzkohle geschmolzen, dann die andere Hälfte des Palladiums zugesetzt und wenn alles geschmolzen ist, die Masse in die Gießform ausgegossen.

Bei Vorschrift 2 wird ebenso verfahren, dieselbe liefert ein etwas

billigeres Präparat.

Eine Metalllegierung, die die gewünschten Eigenschaften in besonders hohem Maße aufweist, wird nach Vorschrift 3 erhalten, während die vierte Vorschrift ein Metall liefert, welchem durch Härten ein außergewöhnlicher Grad von Härte beigebracht werden kann. (Rec. scientif., durch Journ. de Pharm. et de Chim, T. XIX, p. 510.)

Über das ägyptische Blau oder Vestorius-Blau, einen von den Römern in den ersten Jahrhunderten n. Chr. angewandten Farbstoff, berichtet F. Fouqué. Nach den Untersuchungen des Verfassers besteht dieser Farbstoff aus einem Doppelsilicat des Kupfers und Calciums und hat die Formel: CaO. CuO. 4SiO<sub>2</sub>. Nach Vitruve's Beschreibung wurde er aus Sand, Natronblumen und Kupferspänen bereitet; mit Hilfe von etwas Wasser wurden die Ingredienzien zu einem Teig angerührt, Kugeln daraus geformt, getrocknet und dann in einem irdenen Topf zum Schmelzen gebracht. Fou qué erhielt nach dieser Vorschrift den blauen Farbstoff, fand aber, daß anstatt Soda andere Flußmittel, besonders Kaliumsulfat, geeigneter waren.

Die alten Römer nahmen bei der Darstellung dieses Farbstoffs einen großen Überschufs von Silicium, es ist aber zweckmäßiger, ein an Basen

reicheres Gemenge in Anwendung zu bringen.

Der blaue Farbstoff ist eine krystallisierte Substanz, er krystallisiert im quadratischen System und besitzt ein spez. Gewicht von 3,04. Gegen Luft, Licht, Feuchtigkeit, sowie gegen die meisten chemischen Agentien ist er unempfindlich, wodurch die lange Haltbarkeit der mit ihm ausgeführten Gemälde ihre Erklärung findet. Kochen mit Schwefelsäure verändert ihn nicht, durch Schwefelammon wird er trotz seines Kupfergehaltes nicht geschwärzt, er widersteht einer ziemlich hohen Temperatur, bei sehr hoher Temperatur wird er zersetzt. Nur durch Fluorwasserstoffsäure wird er leicht aufgelöst. Verfasser versuchte in dem Farbstoff das Calcium durch Magnesium zu ersetzen, gelangte aber dabei zu negativen Resultaten. (Ac. de sc. Chim. VIII, p. 325, 1889, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 539.)

Eine neue Art der Anwendung von Jod empfiehlt E. Eymonnet. Ungeleimtes Papier wird mit Jodkaliumlösung getränkt, während ein zweites Stückehen Papier mit jodsaurem Kalium und Weinsäure imprägniert wird. Beide Papiere werden durch ein sehr dünnes drittes Blatt Papier von einander getrennt und das Ganze in Guttaperchapapier eingeschlossen. In trockenem Zustande kann das Papier unbeschränkte Zeit hindurch unzersetzt aufbewahrt werden. Wird das Papier mit Wasser befeuchtet, so setzt die Weinsäure aus dem Jodkalium Jodwasserstoffsäure in Freiheit, welche mit der Jodsäure des jodsauren Kaliums Jod bildet.

Die Menge des in Freiheit gesetzten Jods beträgt für ein Blatt von 16 × 11 cm 3 dg, die dreifache Menge, die mittels Jodtinktur durch Aufpinseln auf eine gleich große Fläche gebracht werden kann. Die Entwickelung von Jod dauert ca. 45 Minuten, nach dieser Zeit ist die vorher schwarze Farbe des Papiers in eine schwach gelbliche Farbe

übergegangen.

Durch eine dreiviertelstündliche Anwendung des Eymonnet'schen Jodpapiers erzielt man eine bessere Wirkung als durch mehrstündliche Einwirkung einer dicken Schicht Jodwatte und eine nicht minder große Wirkung als durch fünf- bis sechstägiges Aufpinseln von Jodtinktur. Die Anwendung dieses Papiers verursacht auf der Haut ein Gefühl des Brennens, welches aber nicht besonders stark sein soll und leicht ertragen werden kann. Während das Papier dem Körper aufliegt, wird es mit dem beigegebenen Guttaperchapapier bedeckt, wodurch einerseits die Resorption des Jods möglichst begünstigt wird, andererseits die Kleidungsstücke von Jodflecken verschont bleiben. (Jown. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 555.)

Über die physiologische Wirkung und therapeutische Verwendung des Methylacetanilids, genannt Exalgin, von Dujardin-Beaumetz und G. Bardet. Das Methylacetanilid wurde bereits im Jahre 1877 von Hepp und Hoffmann dargestellt und findet jetzt unter dem Namen Exalgin als Antineuralgicum therapeutische Verwendung. Je nach Darstellung wird es in Nadeln oder großen weißen Tafeln erhalten, die in kaltem Wasser nur wenig, etwas mehr in heißem Wasser, in alkoholhaltigem Wasser sehr leicht löslich sind. Schmelzpunkt bei 101°C.

Kaninchen, denen Dosen von 0,46 pro Kilogramm Körpergewicht verabreicht wurden, gingen nach wenigen Minuten unter Zittern durch Lähmung der Respirationsmuskeln zu Grunde. In nicht toxischen Dosen wirkt es auf die Sensibilität ein. In seinen physiologischen Wirkungen ist es dem Antipyrin sehr ähnlich, es soll in seiner Wirkung letzterem sogar überlegen sein, ohne dass unangenehme Nebenwirkungen beobachtet werden konnten.

Anwendung in Dosen von 0,25 bis 0,40 auf einmal oder 0,40 bis 0.70 auf zweimal innerhalb 24 Stunden. (Ac. de sc. 108, p. 571, 1889, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 449.)

Über Impfung gegen Rotzkrankheit. J. Straus. Die Rotzkrankheit wird für eine derjenigen ansteckenden Krankheiten gehalten, für die keine Immunität existiert; die Versuche des Verfassers zeigen, daß diese Ansicht dem wirklichen Thatbestand nicht entspricht. Der Hund besitzt nur in geringem Grade eine Empfänglichkeit für Rotzkrankheit, wenn durch Schröpfung oder Einschnitte Produkte der Rotzkrankheit in seine Haut eingeführt werden, so entsteht ein lokales charakteristisches Geschwür, welches nach Verlauf von 4 bis 6 Wochen freiwillig vernarbt, nur in ganz seltenen Fällen tritt die Rotzkrankheit in stärkerem Grade auf und führt den Tod des Tieres herbei.

Durch Einspritzungen virulenter Reinkulturen des Bazillus der Rotzkrankheit direkt in die Venen von Hunden konnte Verfasser folgendes beobachten: Durch Einführung großer Dosen der Reinkultur (1 bis 2 ccm) trat bei den Tieren die Rotzkrankheit in hohem Grade auf und hatte nach 3 bis 6 Tagen den Tod derselben zur Folge. Durch Einführung viel schwächerer Dosen der Reinkultur trat die Krankheit in milderer Form auf und die Tiere erholten sich nach kürzerer oder längerer Zeit wieder vollständig. Wurden nun diesen Tieren mehrere Wochen und mehrere Monate nach ihrer Heilung abermals sehr große, unfehlbar tödliche Dosen der virulenten Reinkultur eingespritzt, so trat oft gar keine weitere, weder allgemeine noch lokale Erscheinung auf, manchmal zeigten sich vorübergehende Fiebererscheinungen, sehr selten ein neues, schr mildes Auftreten der Krankheit. Ähnliche Einspritzungen konnten drei- und viermal nacheinander in monatlichen Zwischenpausen ohne irgend welche schlimme Folgen wiederholt werden. Intravenöse Einspritzungen schwacher Dosen einer Reinkultur des Bazillus der Rotzkrankheit haben somit bei Hunden als Schutzimpfung gegen die Krankheit gedient. (Ac. d. sc. 108, p. 530, 1889, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 436.)

Über den Einfluss des Thiophens und seiner Homologen auf die Färbung der Benzolderivate und deren Homologen berichtet A. Bidet. - Das aus Benzol dargestellte Nitrobenzol besitzt auch nach mehreren Destillationen immer noch eine gelbliche Farbe, die unter dem Einflusse des Lichts nach und nach immer dunkler wird. Anders verhält sich ein aus reinem thiophenfreien Benzol hergestelltes Nitrobenzol. Schon nach der ersten Destillation erhält man ein Präparat von schwach gelblich-grünlicher Färbung, die durch den Einfluss des Lichts nicht weiter verändert wird. Zur Reinigung des gewonnenen Nitrobenzols schlägt Verfasser einige Methoden vor, die farblose oder doch fast farblose unveränderliche Präparate liefern.

Durch Erhitzung des Nitrobenzols in dem einen Schenkel einer Art Faraday'scher Röhre auf 600 und Abkühlung des anderen Schenkels bleibt das weniger flüchtige Nitrothiophen im ersteren Schenkel zurück,

während ein farbloses Nitrobenzol überdestilliert.

Auch wiederholte Umkrystallisation führt zum Ziele. Oder man löst das unreine Nitrobenzol in Schwefelsäure und erwärmt gelinde. Die

Lösung nimmt eine rote Färbung an (bei einem reinen Präparat tritt diese Rotfärbung nicht auf); hierauf wird mit Wasser ausgefällt, das Nitrobenzol scheidet sich nur sehr schwach gefärbt ab, während die wässerige Flüssigkeit eine gelbe Farbe angenommen hat, die durch Alkalien in Orange verwandelt wird. Durch wiederholte Anwendung dieses Verfahrens wird schließlich ein farbloses Präparat erhalten.

Verfasser führt auch die Färbungen, die Phenol, Anilin, Toluidine durch Lichteinwirkung annehmen, auf die Anwesenheit geringer Mengen

der entsprechenden Thiophenderivate zurück.

Durch Überführung des auf obige Art gereinigten Nitrobenzols in Amidobenzol (Anilin) erhält man ein zunächst farbloses Präparat, welches nach einigen Tagen eine gelbliche Färbung annimmt, dann sich aber unter dem Einflusse des Lichts nicht weiter verändert. Diese schwache Gelbfärbung soll von noch vorhandenen Spuren von Amidothiophen herrühren; eine Reaktion auf Thiophen, die noch empfindlicher ist als die Reaktion mit Isatin. Endlich geben Anilin, Ortho- und Paratoluidin, befreit von Thiophenverbindungen, durch Kondensation mit syrupförmiger Arsensäure nur Spuren von Fuchsin, während dieselben Körper, dargestellt aus den reinen Nitroverbindungen, denen von der Reduktion etwas Nitrothiophen zugesetzt worden war, durch die Kondensation einen roten Farbstoff liefern wie das gewöhnliche Anilin. (Ac. d. sc. 108, p. 520, 1889, durch Journ. de Pharm et de Chim. T. XIX, 1889, p. 547).

Verbindung des Mannits mit den Aldehyden der Fettreihe. Äthylidenacetal des Mannits. J. Meunier stellte das Äthylidenacetal des Mannits durch Einleiten von gasförmigem Äthylaldehyd in eine salzsaure oder schwefelsaure Lösung von Mannit dar; denselben Körper erhielt Verfasser auch bei Anwendung von Paraldehyd. Das Äthylidenacetal des Mannits bildet feine farblose Nadeln, die beim raschen Erhitzen bei 174° schmelzen; bei einer über 80° C. gelegenen Temperatur sublimieren sie als sehr biegsame lange Nadeln. Zwischen 100 und 110° verläuft die Sublimation sehr rasch. In kaltem Wasser ist der Körper unlöslich, Wasser von 95° löst etwa 1 Proz.; auch in siedenem Alkohol ist er nur wenig löslich, dagegen leicht löslich in kaltem Alkohol. Werden die Krystalle in Wasser suspendiert, dem ½5° Schwefelsäure zugesetzt ist, und ein Dampfstrom durch die Flüssigkeit geleitet, so werden sie zerlegt und wieder Mannit gebildet.

Die Krystalle sind durch Vereinigung von je einem Molekül Mannit

und Paraldehyd unter Austritt von 3 Molekülen H2O entstanden.

Durch Zusammenbringen einer sauren Lösung des Mannits mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Äthylaldehyd und Benzaldehyd erhielt Verfasser nur das Äthylidenacetal des Mannits und nicht, wie er dachte, ein aus der gleichzeitigen Vereinigung beider Aldehyde resultierendes Acetal. (Ac. de sc. p. 108, 408, 1889, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 493.)

Bemerkungen über die Verzuckerung durch Diastase von Lindet. Die Umwandlung der Stärke und Dextrine in Maltose unter dem Einflußs der Diastase findet nicht mehr statt, sobald sich in der Flüssigkeit eine bestimmte Menge Maltose gebildet hat. Payen fand, daß die Bildung von Maltose von neuem stattfand, sobald die entstandene Maltose durch die alkoholische Gärung zum Verschwinden gebracht worden war. Da diese Ansicht von verschiedener Seite bestritten wurde, so beschäftigte sich der Verfasser von neuem mit diesem Vorgange. Er fällte die Maltose mit Phenylhydracin als Phenylmaltosazon aus und fand, daß dann die Maltosebildung durch Diastase von neuem anfing. Verfasser konnte somit die Ansicht Payen's, daß die Anhäufung der Maltose die

Verzuckerung durch Diastase zum Aufhören bringt, bestätigen. (Ac. de sc. 108, p. 453, 1889, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 491.)

Modifikation des Bunsen'schen Apparates zur Bestimmmung des Mangansuperoxyds und der Chromate. Von La Harpe und Frédéric Reverdin. Verfasser haben den Bunsen'schen Apparat, wie aus folgender Zeichnung ersichtlich ist, in der Art modifiziert, daß die zu Anfang der Reaktion aus dem Kölbchen ausgetriebene Luft nebst anderen nicht absorbiert werdenden Gasen aus der Vorlage entweichen können, während das übergehende Chlorgas absorbiert wird.



Das Abzugsrohr d des Kölbchens ist mit einer Kugel versehen, in der sich ein lockerer Pfropf aus Glaswolle befindet. Zu Anfang der Operation lässt man die wenig Chlor mitsührenden Gas- und Lustblasen über der Erweiterung No. 1 austreten, so dass dieselben gezwungen sind, vor ihrem Austreten aus der Vorlage eine Erweiterung nach der anderen zu passieren. Sobald aus der Vorlage keine Gasblasen mehr entweichen, führt man das Gasleitungsrohr ganz in die Vorlage ein und beendet dann den Prozess in der bisher gewohnten Weise. (Bullet. de la Soc. Chim. de Paris 1889, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 487.)

Nachweis des Kohlenoxyds in der Luft von La Harpe und Frédéric Reverdin. Man lässt die zu untersuchende durch Glaswolle oder Baumwolle filtrierte Luft über reine, trockene, auf 150° C. erhitzte Jodsäure und dann durch ein mit Stärkelösung gefülltes Gefäss streichen. Etwa in der Luft befindliches Kohlenoxyd wird zu Kohlensäure oxydiert. eine entsprechende Menge Jod wird in Freiheit gesetzt und färbt die Stärkelösung blau. Am zweckmäßigsten wird die Jodsäure auf den Boden eines in einem Ölbad befindlichen Fraktionierkölbehens gebracht, dessen nach unten gebogenes Ableitungsrohr in die Stärkelösung eintaucht. Die Luft wird in einem mäßigen Strahl auf den Boden des Kölbehens geleitet. Es wurde konstatiert, dass nach Durchleitung von 9 l Luft, die in 100 000 Teilen 1 bis 2 Teile Kohlenoxyd enthielt, schon nach Verlauf von 20 Minuten eine sehr starke Färbung eintrat, und es ist anzunehmen, dass durch Durchleitung eines größeren Quantums Luft der Nachweis des Kohlenoxyds in noch größerer Verdünnung ermöglicht ist.

Natürlich müssen etwaige andere, in der Luft anwesende, reduzierende Körper, wie Schwefelwasserstoff z. B., vorher auf passende Weise entfernt werden. (Bullet. de la Soc. Chim. 1889, durch Journ. de Pharm. et de

Chim. T. XIX, 1889, p. 487.)

Léon Soubeiran berichtet über Sago und Sagogewinnung auf Borneo. Im allgemeinen wird der Sago aus dem Marke verschiedener Metroxylonarten gewonnen; auf Borneo, welches den größten Teil der Handelsware liefert, werden vorzugsweise zwei Metroxylonarten kultiviert: Metroxylon laevis, der sog. weibliche Sago, die geschätzteste Sagosorte liefernd, und M. Rumphii, eine geringere Sorte, die aber infolge ihrer langen Dornen gegen die Plünderungen der Wildschweine besseren Schutz gewährt. Zur Anpflanzung der Sagoplantagen sind Gegenden mit sumpfigem Boden am geeignetsten. Die Ernte beginnt im 6. bis 8. Jahre, die Stämme werden gefällt, in Stücke zerteilt, aufgespalten und das Mark mit Bambushaken herausgenommen. Das Mark kann ohne große Veränderung einen Monat lang aufbewahrt werden, also genügende Zeit, um es an die Orte seiner weiteren Verarbeitung zu befördern. Das Mehl wird ausgewaschen und dann an die Chinesen verkauft, die es noch weiteren Waschungen unterwerfen und ihm ein perlartiges Aussehen geben, ehe sie es nach Singapore befördern. Lässt man die Pflanze blühen und Frucht tragen, so trocknet das Mark ein und der Stamm stirbt ab, hinterläßt aber zahlreiche Schößlinge, die zur Wiederanpflanzung Verwendung finden. Die Kultur der Sagopalme ist von größter Wichtigkeit, drei Bäume sollen ebensoviel Nährstoffe liefern als ein Acre (4,050 mc) Getreide oder ½ Acre (2,025 mc) Kartoffeln.

Nach den Angaben Crockers, des ehemaligen Gouverneurs von Sandakan, kostet eine Pflanzung von 500 Acres (2,050 Hektare): Ankauf, Anbau, Unterhaltung bis zur Reife, Zinsen während einer zehnjährigen Periode inbegriffen 470 000 Fr., während dann der jährliche Ertrag 375 000

bis 500 000 Fr. beträgt.

Im Jahre 1879 exportierte Sarawak allein 6695 t Sago im Werte von 11 189 975 Fr. (Journ, de Pharm, et de Chim. T. XIX, 1889, p. 472.)

Analyse der Chinarinden; relative Löslichkeit ihrer Bestandteile in Wasser, Alkohol und verdünnter Salzsäure. Die Prüfung der Chinarinden führt Ed. Landrin nach folgender, sehr konstante Resultate liefernder Methode aus: 300 g feingepulverte Chinarinde werden mit 11 einer Mischung aus 75 g Natronlauge von 40 ° B. und Kalkmilch aus 75 g CaO innig gemischt. Auf die Mischung werden 21 Schieferöl gegossen und das Ganze bei einer Temperatur von 100 ° 20 Minuten lang geschüttelt. Das Öl wird dann abgehoben und die Ausschüttelung in gleicher Weise nochmals wiederholt. Die 41 Öl werden dann dreimal nacheinander mit schwefelsäurehaltigem Wasser gewaschen. Aus den vereinigten sauren Lösungen wird bei Siedetemperatur durch Neutralisation mit Ammoniak das Harz ausgefällt. Beim Erkalten scheiden sich dann etwa °/10 der Alkaloide als Sulfate ab, dieselben werden abfiltriert; aus den Mutterlaugen werden die Alkaloide mit Natronlauge völlig ausgefüllt, abfiltriert und ebenfalls in Sulfate verwandelt. Sämtliche Alkaloidsulfate werden vereinigt, getrocknet und gewogen. 1 kg China succirubra enthielt:

| Gesamtmenge der Alkaloide |  | <br> |  | $75,92~{\rm g}$ |
|---------------------------|--|------|--|-----------------|
| Krystallisierbare Salze   |  |      |  | 51,83 "         |
| Chininsulfat              |  |      |  | 21,27 ,         |

Proben derselben Chinarinde wurden mit verschiedenen Extraktionsflüssigkeiten: siedendem Wasser, 90 proz. Alkohol, salzsäurehaltigem Wasser (Methode de Vrij), erschöpft, die Auszüge verdunstet, getrocknet und analysiert, wobei sich folgende Resultate ergaben. Der Feuchtigkeitsgehalt der Rinden war 10 Proz. Für 1 kg Chinarinde:

|    | Behandlung mit      | Wassergehalt     | Lösl. Substanz  | Unlösl. Rückstand |
|----|---------------------|------------------|-----------------|-------------------|
| 1. | siedendem Wasser    | $100 \mathrm{g}$ | $340\mathrm{g}$ | 560 g             |
| 2. | 90 proz. Alkohol    | 100,             | 325,            | 575 ,,            |
| 3. | HCl-haltigem Wasser | 100 ,,           | 260,            | 640 ,,            |

Bei Behandlung mit siedendem Wasser enthielt:

| Doi Denandiana                          | GOM GOM II COO.     | 002 021022000               |                                  |
|---|---------------------|-----------------------------|----------------------------------|
|   | Alkaloide           | Krystallisierb. Salze       | Chininsulfat                     |
| der lösliche Teil der unlösl. Rückstand | 64,42 g<br>11,50 "  | 43,49 g<br>8,34 ,,          | $^{15,85}\mathrm{g}$ $^{5,42},,$ |
| Bei Behandlung mit 90                   | proz. Alkohol       | :                           |                                  |
|   | Alkaloide           | Krystallisierb. Salze       | Chininsulfat                     |
| der lösliche Teil der unlösl. Rückstand | 9,95 ,,             | $^{45,71}_{6,12}\mathrm{g}$ | 18,27 g<br>3,00 ,,               |
| Bei Behandlung mit sal                  | lzsäurehaltige      | m Wasser:                   |                                  |
|   | Alkaloide           | Krystallisierb. Salze       | Chininsulfat                     |
| der lösliche Teil der unlösl. Rückstand | 58,68 g<br>17,24 ,, | $^{39,61}_{12,22}$ ,,       | 13,88 g<br>7,39 "                |

Letztere Methode lieferte somit die ungünstigsten Resultate, jedoch ist bei derselben zur Extraktion eine geringere Flüssigkeitsmenge erforderlich, als bei den beiden anderen Methoden. (Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 523.)

Chinapflanzung in Java. Die langdauernde Dürre, die im vorigen Jahre auf Java herrschte, war nicht günstig für die Entwickelung der Pflanzungen und für den Ausfall der Ernte. Wie van Romunde berichtet, beträgt die Ernte von 1888 ungefähr 350 000 kg, wovon bis Ende Dezember 603 845 Pfund (holländisch) nach Batavia abgeliefert waren.

Die Ernte des Jahres 1888 wird auf rund 450 000 kg geschätzt. (Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chem. en Toxikol. 1889, p. 152.)

Über die giftige Wirkung des "Loco-weed" (Astragalus molissimus und Oxytropis Lamberti) teilt Day seine Versuche an Tieren mit, welche wir kurz in folgendem zusammenfassen können:

- 1. Das "Loco-weed" enthält ein Gift, welches bei hinreichender
- Dosis den Tod des Tieres hervorruft.

  2. Das Gift ist in der Abkochung der Pflanze enthalten und ruft bei Verfütterung an Tiere die "Loco-weed"-Krankheit hervor.

  3. Versuche mit dem "Loco-weed" lassen sich am besten mit dem

Kaninchen anstellen.

4. Da die zur Hervorrufung der Krankheit nötige Menge der Pflanze oder des Dekoktes ziemlich groß ist, so muß das Gift schwach, oder, wenn stark, in sehr geringer Menge in der Pflanze enthalten sein.

(Therap. Gaz. No. 4, 15. April 1889.)

L. R.

### C. Bücherschau.

Der Ursprung und die Entwickelung der organischen Chemie, von C. Schorlemmer, Professor der organischen Chemie an der Victoria-Universität Manchester. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn. 1889.

Dieses kleine, etwa 200 Seiten umfassende Werk, welches vom Verfasser "dem großen Geschichtsschreiber der Chemie Hermann Kopp" gewidmet ist, bietet in knappster Form eine ebenso interessante wie lehrreiche Geschichte der organischen Chemie von ihrem ersten Anbeginn bis in die allerneueste Zeit. Ihre eigentliche Entwickelung als Wissenschaft hat die organische Chemie fast ausschließlich in unserem Jahrhundert gefunden und zumal in den letzten 60 Jahren, nachdem Wöhler in der Überführung des cyansauren Ammoniums in Harnstoff die erste künstliche Darstellung einer organischen Verbindung gelungen war, während merkwürdigerweise das erste chemische Reagens, welches in der Geschichte erwähnt wird, dem Gebiete der organischen Chemie angehört. Es ist dies ein Aufgufs von Galläpfeln, mit dem man, wie Plinius angibt, Papier tränkte, um zu erkennen, ob Grünspan mit grünem Vitriol verfälscht sei, da in diesem Falle die Substanz — aufs Papier gebracht — dasselbe schwärze,

Nach einem kurzen Rückblicke auf die chemischen Kenntnisse der Alten, die verschiedenen Ableitungen des Wortes Chemie, das Zeitalter der phlogistischen Chemie u. s. w. führt der Verfasser in meisterhafter Klarheit die ganze Entwickelung der organischen Chemie von der künstlichen Darstellung des Harnstoffs bis zur Synthese des Alizarins, Indigos, Coniins und all der vielen anderen organischen Verbindungen, deren Aufbau dem Chemiker in seinem Laboratorium ohne die Mithilfe der berühmten "Lebenskraft" des pflanzlichen oder tierischen Körpers gelungen ist, an unserem geistigen Auge vorüber. Objektiv wird gezeigt, wie die Ansichten der einzelnen Forscher von einander abwichen, sich bekämpften oder sich wechselseitig ergänzten und unterstützten.

Schorlemmer's Geschichte der organischen Chemie sei besonders unseren Fachgenossen, für deren Zwecke Werke wie die berühmte "Geschichte der Chemie von H. Kopp" zu weitgehend und zu zeitraubend sind, als vorzüglicher Wegweiser auf diesem Gebiete bestens empfohlen.

Geseke.

Dr. Carl Jehn.

Der Bau, der Betrieb und die Reparaturen der elektrischen Beleuchtungsanlagen. Ein Leitfaden für Monteure, Werkmeister, Techniker etc. Herausgegeben von F. Grünwald, Ingenieur. Mit 175 Holzschnitten. 2. Auflage. Halle a. S., Druck und Verlag von

W. Knapp. 3,0 Mk.

Die vorliegende 2. Auflage hat, wie Verfasser in einem Vorwort bemerkt, um die bequeme Handhabung des Buches nicht zu beeinträchtigen, nur unbedeutende Veränderungen gegen die erste erfahren. Neu sind p. 161 bis 169, die vom elekrotechnischen Verein in Wien aufgestellten Sicherheitsvorschriften für elektrische Anlagen, und p. 170 bis 181 eine Reihe von bei dieser Beleuchtung in Betracht kommenden Tabellen. In abgeschlossenen Kapiteln werden zunächst Magnetismus, Elektromagnetismus und Induktionsgesetze in gedrängter Kürze besprochen und dabei für eingehenderes Studium auf die einschlägigen größeren Werke hingewiesen. In den nachfolgenden Kapiteln wird über "Motore, Dynamomaschinen, Bogen- und Glühlampen, elektrische und mechanische Meßinstrumente etc." verhandelt. Die Elektrotechnik hat in den letzten Jahren so gewaltige Fortschritte gemacht, die elektrische Beleuchtung eine so hohe Bedeutung gewonnen, daß eine kurze, faßliche Instruktion den ausübenden Fachleuten sicher als wesentliche Unterstützung willkommen sein dürfte. Daß die erste Auflage so schnell vergriffen, spricht für den Wert und die Brauchbarkeit des Werkchens. Die beigegebenen zahlreichen Holzschnitte sind sauber ausgeführt und unterstützen den Text.

Jena.

Bertram.

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeilsoder deren Raum berechnet. Bellage-Gebühr für, das. Tausend der Andlage. — 2. 2. 3500 — Mk. 10:
Für Beilagen, welche nicht dem Format des "Archiv" entsprechen. bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

## Holz-Einrichtungen

Apotheken

in stylgerechter Ausführung fertigen

### Gebr. Lerch, Tischlermstr., BERLIN C., Stralauerstr. 48.

Einrichtungen wurden von uns für folgende Herren Apotheker ausgeführt:

- J. G. Sachtleben, Berlin, Wörtherstr. 53.
- R. Weiser, Dessau.

- A. Erhardt, Berlin, Coloniestrasse 1.
  - M. Thelemann, Berlin, Bülowstr. 18.
  - W. Wartchow, Berlin, Birkenstr. 6.
  - A. Drechsel, Chemnitz.
- Ackerstrasse 27.
- Corps-Stabsapotheker Steuer, Berlin.
- A. Pellens, Hannover.
- H. Jantzen, Berlin, Grimmstrasse 9.
- M. Friedländer, Berlin, Stralauerstr. 47.
- Ober-Stabsapotheker Dr. Lenz, Wiesbaden, Rheinstr. 5.

F. Rave, Elberfeld, Ernststrasse 39.

- W. Weiss, Iserlohn.
- E. Radant, Putbus.

Raths-Apoth., Wilhelmshaven. Corps-Stabsapoth. M. Peise, Berliu, Neanderstr. 29.

- R. Andersch, Berlin, Karl-
- strasse 20. **H. Paetz, Berlin, Thurmstr. 30.**
- E. Täschner, Berlin, Grünstrasse 1.
- W. Rafsfeld, Königssteele.
  E. Seyfert, Berlin, Marheinickeolatz.
- C. Hauff. Rummelsburg.
- Dr. P. Richter, Berlin, Chausseestr. 54.
- B. Baltzer, Essen a Ruhr. F. W. Mellinghoff, Mülheim a Ruhr.
- E. Tiegs, Budsin.

Sämmtliche Arbeiten sind zur vollsten Zufriedenheit der Herren Besteller ausgefallen. Letztere sind gern bereit, auf etwaige Anfragen hin über die Güte und den praktischen Werth unserer Einrichtungen nähere Auskunft zu ertheilen.

## von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämtlicher Gefäße u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

### Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäße. [8]

Spezialität: Emrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franko.



## Warmbrunn, Quilitz & Co.



40. Rosenthalerstrasse 40.

### BERLIN, C.



BERLIN, C.

= Neu! ===

Gährungs-Saccharometer nach Einhorn, zur Bestimmung des Zuckers im Harn.

Geaichte Gewichts - Alkoholometer nach der neuen Verordnung. Normal-Saccharometer zur Bestimmung des Quotienten in Syrup u. Melasse. Normal-Thermometer in Sätzen, von 0-100½, 100-200½, 200-300½, jedes Instrument mit Eispunkt versehen und von der Physikal. techn. Reichsanstalt geprüft und gestempelt.

#### Gratis und franco

sende ich auf Wunsch meinen antiquarischen Katalog No. 43:

### -> Chemie und Pharmacie <

(Bibliothek des † Prof. H. Gutzeit in Jena). Wertvolle Werke. - Billige Preise.

Oswald Weigel's Antiquarium, Leipzig.

### Wo herrscht Kenchhusten?



Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert Dr. Schmidt-Achert,

Apotheker in Edenkoben.

Einwickelpapiere,

eleg. Farben, 5 Ko. frei M 5. Fr. Reusch. Oberwesel a. Rh. Rhein- und Moselweine, eigenes Wachstum.

Extr. Filicis Ph. G. H. Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders. Blankenburg a/Harz. [11]

## = Krebse :

à Schock von 2 bis 16 Mark, liefert streng reell die Krebs-Mästerei Ludw. Freyhoff, Schwedt a. O.

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig. (Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Soeben erschien: Der Ursprung und die Entwickelung der

## organischen Chemie

von C. Schorlemmer,

Professor der organ. Chemie an der Victoria-Universität, Manchester. gr. 8. geh. Preis 5 Mark.

1889. August.<sup>1</sup>

## ARCHIV DER PHARMACIE.

### Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XVI. Jahrgang, Bd. 227, Hft. 15. (3. Reihe, Bd. 27, Hft. 15.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin. Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

### Inhalt:

| A. Originaln  | nitteilungen. Seite  |  |  |  |  |  |
|---|--|--|--|--|--|--|
|   | sisches Zink-Ammon-Carbonat 673<br>alten Kulturvölkern 678 |  |  |  |  |  |
| B. Monat  | sbericht.  |  |  |  |  |  |
| Seite   | Seite  |  |  |  |  |  |
| B. Fischer, Zur Prüfung des<br>Acidum salicylicum 708                               | Dr. Eichhoff, Hydroxylamin. 713<br>Ter-Zakariant, Esch-    |  |  |  |  |  |
| E. Ritsert, Zum Nachweis<br>kleinster Mengen von Arsen 708                          | scholtzia californica 714<br>Mahnert, Methacetin und       |  |  |  |  |  |
| J. Kranzfeld, Kollodium 709<br>Dr. E. Feibes, Emplastrum                            | Exalgin  |  |  |  |  |  |
| Hydrargyri de Vigo 709  | Bowmann, Geranium ma-                                      |  |  |  |  |  |
| J. Kranzfeld, Hydrargyrum   | culatum 716  |  |  |  |  |  |
| benzoïcum oxydatum 709  | Dr. Caraman, Eukalyptus-                                   |  |  |  |  |  |
| Kresotinsäure 709<br>G. Kafsner, Zur Prüfung des                                    | Honig  |  |  |  |  |  |
| Liquor Kalii arsenicosi 710   | Arsenvergiftung  |  |  |  |  |  |
| A. Weller, Über Methacetin . 710  | Debière, Senecio canicida717                               |  |  |  |  |  |
| R. Hefelmann, Zur Kennt-  | Correa de Carvalho, Ma-                                    |  |  |  |  |  |
| nis des Natriumcarbonats 711  | laria  |  |  |  |  |  |
| O. Linde, Syrupus Ferrijodati 711<br>Brenstein, Zur Prüfung von                     | wendung des Schwefelkohlen-                                |  |  |  |  |  |
| Zincum oxydatum 712   | stoffes  |  |  |  |  |  |
| J. Kranzfeld, Zincum sulfo-   | Stark, Reaktion für Antipyrin 718                          |  |  |  |  |  |
| carbolicum 712  | J. H. Wilson, Verfälschungs-                               |  |  |  |  |  |
| R. Fresenius, Tinct. ferri<br>comp. Athenstaedt 713                                 | mittel des gepulverten arab.<br>Gummis 718                 |  |  |  |  |  |
| Peckelt und Prof. Kobert,   | Doyon, Über die Akkumulation                               |  |  |  |  |  |
| Jurubeba  | des Kaliumbromides 718                                     |  |  |  |  |  |
|   |  |  |  |  |  |  |
| C. Büch   |  |  |  |  |  |  |
| Handbuch der praktischen Pharmacie, von Prof. Dr. Beckurts und Apotheker Dr. Hirsch |  |  |  |  |  |  |
| Mitteilungen aus dem pharmac. Inst  | itute und Laboratorium für ant Erlangen, von A. Hilger 720 |  |  |  |  |  |
| Sometime offering der offiselster   | o Dirangon, von m. mingor 120                              |  |  |  |  |  |

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2-3 Bogen, 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 66.

Alle Beiträge für das "Archiv" sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstraße No. 3/4, einzusenden.

## Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des "Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

# Liquor antihidrorrhoicus Brandau,

Präparat zur Heilung des übermässigen, krankhaften Schwitzens an den Füssen etc. und dessen schädlichen Folgen, wurde von ärztlichen Autoritäten, sowie von der pharmaceutischen und medicinischen Fachpresse wiederholt empfohlen.

Preis Mk. 3,75 p. Flasche von 1 Liter Inhalt.

Einzelverkauf ausschliesslich durch die Herren Apotheker zum Preise von Mk. 5 p. Flasche.

Lu bezie Helmbold & Co., Halle a. S. Dietz & Richter, Leipzig. Gehe & Co., Dresden. Gassmann & Kuntze Nachf., Dresden.

G. B. Apel, Schweinfurt.

Handelsgesellschaft Noris, Zahn & Co., Nürnberg.

Heinrich Flora, München.

Fraas & Hartmann, Stuttgart.

Ludwig & Schütthelm, Mannheim.

Friedrich Schäfer, Darmstadt.

G. W. Frischen, Nachf. Frank-

G. W. Frischen Nachf., Frankfurt a. M.

Zu beziehen von Herren:
alle a. S.
eipzig.
en.
Schneider & Gottfried, Cassel.
Nettekoven & v. Selchow Nachf.,
Cöln a. Rh.

Frölich & Co., Münster i. W. H. Witter & Co., Osnabrück. Rump & Lehners, Hannover. Wilh. Kahlert, Braunschweig. Dr. Otto Krause, Magdeburg. J. G. Braumüller & Sohn, Berlin. Noack & Döring, Berlin. Toellner & Bergmann, Bremen. Woortmann & Möller, Hamburg.

Max Jenne, Lübeck. Blottner & Mühle, Königsberg i. P.

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig. (Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Soeben erschien:

Der Ursprung und die Entwickelung der

## organischen Chemie

von C. Schorlemmer,

Professor der organ. Chemie an der Victoria-Universität, Manchester. gr. 8. geh. Preis 5 Mark.

## ARCHIV DER PHARMACIE.

27. Band, 15. Heft.

## A. Originalmitteilungen.

## Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.

### Über ein basisches Zink-Ammon-Carbonat.

Von Dr. Georg Kafsner, Assistent am pharmaceutischen Institut.

In folgendem möchte ich über eine eigentümliche Zinkverbindung berichten, welche dadurch entstanden war, daß ein schwacher elektrischer Strom durch eine Lösung von kohlensaurem Ammon hindurchgeleitet wurde, während der positive Pol (die Anode) dabei aus einem Zinkstab bestand.

Die Flüssigkeit zeigte nach einiger Zeit an ihrer Oberfläche kleine durchsichtige Krystallnadeln, welche indes später trübe wurden; schliefslich setzte sich aus der Lösung ein krystallinisches weißes Pulver auf dem Zinkstab, an den Wänden und dem Boden des Gefäßes ab. Dieses Pulver war Gegenstand der chemischen Untersuchung. Es zeigte folgendes Verhalten: Von der Flüssigkeit durch Auswaschen und Abpressen sorgfältig getrennt, war es in Wasser nicht löslich, trat aber an dieses Spuren von Ammoniak ab. Übergoß man es mit Kalilauge, so wurde es namentlich beim Erwärmen rasch gelöst, wobei Ströme von Ammoniakgas entwickelt wurden. Der Körper enthielt also chemisch gebundenes Ammoniak, wobei noch bemerkt wird, dass das weiße Pulver nach dem Auswaschen und Abpressen ca. 10 Tage an der Luft gelegen hatte und dann noch etwa 48 Stunden lang im Exsiccator über Schwefelsäure ausgetrocknet worden war. Mit Säuren behandelt, wurde der Körper ebenfalls rasch und unter starker Kohlensäure-Entwickelung gelöst. Dass Zink in ihm der integrierende Bestandteil war, ergab sich aus dem Verhalten der Lösung gegen Schwefelammon, welches eine weiße Fällung bewirkte, ebenso daraus, daß nach dem Glühen ein erheblicher weißer Rückstand blieb, der sich als Zinkoxyd erwies.

Farbe desselben war indes nicht rein weiß, was wohl mit einer geringen Verunreinigung zusammenhängt, welche aus dem benutzten Zinkstab in das weiße Pulver mit übergegangen war. So konnte ich in letzterem auch eine geringe Spur Eisen und Mangan nachweisen.

Beim Erhitzen in einem trockenen Glasröhrchen, welches in ein Paraffinbad getaucht worden war, beobachtete ich zunächst nichts Auffallendes; bis 150° C. trat keine Veränderung ein. Erst bei höherer Temperatur zeigte sich in dem kälteren Teil des Röhrchens ein Beschlag von Feuchtigkeit. Das fragliche Präparat enthielt also auch chemisch gebundenes Wasser, und zwar wurde dieses mit großer Hartnäckigkeit festgehalten, so daß es nur in höherer Temperatur ausgetrieben werden konnte.

Dasselbe gilt von dem in dem Präparat enthaltenen Ammoniak. Auch dieses war bis 150°C. noch nicht verflüchtigt, sondern trat erst bei stärkerer Erhitzung aus, was leicht an dem Auftreten des stechenden Geruchs wahrzunehmen war.

Die quantitative Analyse hatte sich demnach auf die Bestimmung der Kohlensäure, des Ammoniaks, des Zinkoxyds und des Wassers zu erstrecken.

### 1. Bestimmung der Kohlensäure.

Diese wurde in dem verbesserten Geißler'schen Apparat ausgeführt, in welchem die durch Salzsäure ausgetriebene Kohlensäure durch Schwefelsäure gewaschen und schließlich durch trockene und kohlensäurefreie Luft verdrängt wird. Der Gewichtsverlust des Apparates ergibt am Ende die Menge der vorhandenen Kohlensäure.

In Arbeit genommene 0,6564 g Substanz ergaben einen Gewichtsverlust von 0,1383 g; folglich wurden 21,07 Proz. Kohlensäure gefunden.

### 2. Bestimmung des Ammoniaks.

Hierzu wurde die aus dem Geifsler'schen Kohlensäure-Apparat herausgebrachte salzsaure Lösung von  $0.6564~\mathrm{g}$  des Präparats benutzt.

Diese Lösung wurde in einem Kolben mit reiner Natronlauge übersättigt, so daß der zuerst entstandene Niederschlag wieder gelöst wurde, und jetzt ca.  $^3/_4$  Stunden destilliert. Das übergehende Ammoniak wurde in titrierter Schwefelsäure aufgefangen und durch Zurücktitrieren mit Normalkali bestimmt. Ich fand 0,0280 Ammoniak oder gleich 4,26 Proz.

### 3. Bestimmung des Zinkoxyds.

Diese wurde durch Glühen einer abgewogenen Probe im Porzellantiegel und Wägen des Rückstandes ausgeführt.

- a) 0,3110 g gaben 0,206 g ZnO,
- b) 0,567 g gaben 0,373 g ZnO.

Es wurden daher in a) 66,23, in b) 65,8 Proz. Zinkoxyd gefunden, im Mittel also 66,01 Proz.

### 4. Bestimmung des Wassergehalts.

Wie schon oben bemerkt wurde, ist das Wasser in der fraglichen Verbindung so fest gebunden, dass es selbst durch Erhitzen bis 1500 C. nicht herausgetrieben werden konnte. Die Wasserbestimmung war demnach auch nicht auf die gewöhnliche Weise auszuführen, da sich bei dem Trocknen in dem höher erhitzten Lufthade sonst leicht auch Ammoniak, vielleicht auch etwas Kohlensäure verflüchtigt haben würde. Es wurde daher ein anderes Verfahren gewählt und das Wasser durch Differenz ermittelt. Zu dem Zwecke wurden zunächst die 3 Kugeln eines Liebig'schen Kaliapparates mit konzentrierter reiner Schwefelsäure gefüllt. Außerdem wurde ein kurzes Reagenzrohr mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen verschlossen, durch dessen eine Öffnung ein bis auf den Boden reichendes enges, durch dessen andere ein zweites rechtwinklig gebogenes, kurzes Glasrohr reichte. In das Reagenzrohr kam die abgewogene Menge der Substanz, welche darin bis nahe zum Glühen erhitzt wurde. Das lange Rohr diente zur Einführung von Luft, welche vorher durch Natronkalk von ihrer Kohlensäure und vom Wasser befreit wurde. Das kurze wurde mit dem Liebig'schen Apparate verbunden und diente zur Abführung der Produkte der trockenen Erhitzung, während gleichzeitig ein langsamer Strom reiner Luft durch den ganzen Apparat gesogen wurde.

Es entstanden beim Erhitzen des Reagenzrohres Wasser, Ammoniak und Kohlensäure, welche letztere sich in dem kälteren Teile des Apparates zu Krystallen verdichteten, aber durch Erwärmung und den Luftstrom ganz in die konzentrierte Schwefelsäure übergeführt werden konnten. Von letzterer wurde auf diese Weise die ganze Menge des Ammoniaks und des Wassers absorbiert. Die etwa gelöste Kohlensäure wurde durch längeres Hindurchleiten trockener und kohlensäurefreier Luft wieder entfernt.

Es entsprach somit die Gewichtszunahme des Liebig'schen Apparates der Menge des in der Substanz vorhandenen Ammoniaks samt der des Wassers. Da nun ersteres bereits bestimmt worden war, so ergab die Differenz den Wassergehalt der Substanz. Es wurden auf diese Weise aus 0,255 g obiger weißer Verbindung 0,032 g NH3 + H2O gewonnen, zusammen also 12,54 Proz. Wird der schon oben gefundene Ammoniakgehalt von 4,26 Proz. davon abgezogen, so ergibt sich somit 8.28 Proz. Wasser. Die prozentualische Zusammensetzung des weißen Pulvers ist daher folgende:

| ZnO.              |   |    |   |   | 66,01  |
|-------------------|---|----|---|---|--------|
| $NH_3$ .          |   |    |   |   | 4,26   |
| $\mathrm{CO}_2$ . | ۰ |    |   |   | 21,07  |
| $H_2O$ .          |   |    |   |   | 8,28   |
|                   | S | um | m | a | 99,62. |

Da das Wasser erst bei höherer Temperatur entwich, so muß angenommen werden, daß dasselbe größtenteils zur Konstitution der Verbindung gehört und mit dem Ammoniak als Ammonium verbunden ist. Es soll daher das Ammoniak bei der Berechnung des Atom- resp. Molekularverhälnisses als NH4OH in Rechnung gestellt werden.

Obige Prozentzahlen, dividiert durch das Molekulargewicht ihrer Verbindungen, ergeben daher folgendes einfache Verhältnis:

ZnO: NH4OH: CO2: H2O wie 0,81 : 0,25 : 0,48 : 0,205 oder vervierfacht: 3,25 : 1,0 : 1,92 : 0,820 oder abgerundet: 3,00 : 1,0 : 2,0 : 1,0.

Die Verbindung würde somit durch folgende empirische Formel auszudrücken sein:

$$Zn_3(NH_4OH)(CO_2)_2 + H_2O.$$

Die für diese Formel berechneten Werte sind folgende:

|                          |       | Gefunden: |
|--------------------------|-------|-----------|
| ZnO                      | 63,28 | 66,01     |
| $CO_2 \dots \dots$       | 22,91 | 21,07     |
| $NH_3$                   | 4,42  | 4,26      |
| $\mathrm{H}_2\mathrm{O}$ | 9,37  | 8,28      |
|                          | 99,98 | 99,62     |

Man sieht aus dieser Gegenüberstellung, dass nur der Gehalt an Zinkoxyd etwas zu hoch, der aller übrigen Komponenten damit übereinstimmend etwas zu niedrig gefunden wurde. Es hüngt dies offenbar damit zusammen, daß dem Präparat etwas Zinkoxyd beigemischt war oder aber beim Auswaschen und Liegenlassen eine geringe Menge von den übrigen Körpern verloren hatte.

Abgesehen von dem höheren Zinkgehalt, ist doch das Verhältnis aller übrigen Körper ein ziemlich übereinstimmendes, so daß die Verbindung nur durch die obige summarische Formel ausgedrückt werden kann.

Wollen wir uns ein Bild von der Konstitution der Verbindung machen, so könnte dieselbe wohl durch eine der folgenden zwei Strukturschemata veranschaulicht werden, nämlich:

a) durch 
$$C=0$$
 $C=0$ 
 $C=0$ 

oder

Das Strukturbild der Formel a) zeigt uns, daß der Ammonium-komplex an Stelle eines Wasserstoffs in dem einen Molekül Zinkhydroxyd eingetreten ist, das Strukturbild der Formel b), daß der Ammonium-komplex intraradikal steht und auf der einen Seite mit dem Atom des Zinks selbst, auf der anderen mit dem Rest der Kohlensäure in Verbindung steht. Beide Formeln aber zeigen, daß der vorliegende Körper in die Reihe der basischen Salze gehört, wie dieselben bei den Carbonaten des Zinks an der Tagesordnung sind. Von beiden Konstitutionen möchte ich nun der ersteren (a) den Vorzug geben, weil sie am besten mit den bekannten Thatsachen übereinstimmt.

Denn es sind einmal bisher noch keine Verbindungen des Zinks bekannt, in denen der Stickstoff des Ammoniaks direkt mit dem Zink verbunden wäre, ähnlich wie das bei den von Rammelsberg nachgewiesenen Quecksilberamidverbindungen bekannt ist. Andererseits entspricht eine Verbindung des Ammoniums mit Zinkhydroxyd unter Ersatz des Wasserstoffs der Hydroxylgruppe ganz dem Verhalten des Zinkhydroxyds zu Kali, Natron und Ammoniak. Da sich das Zinkoxyd

in letzteren völlig klar löst, so nimmt man an, daß in der Lösung die Verbindungen  $\rm Zn_{OK}^{OK}$ ,  $\rm Zn_{ONa}^{ONa}$  und  $\rm Zn_{ONH_4}^{ONH_4}$  enthalten sind, welche man mit dem Gruppennamen "Zinkate" bezeichnet. Aus diesen Gründen ist die obige Verbindung als ein basisches Zinkcarbonat aufzufassen, in welchem der Wasserstoff der einen basischen Gruppe (— ZnOH) durch das Radikal Ammonium (NH<sub>4</sub>) vertreten ist. Die Struktur würde daher die oben unter a) angegebene sein, nämlich:

$$\underbrace{\stackrel{OZnONH_{4}}{C=0}}_{O>ZnOH} + H_{2}O.$$

### Pharmacie bei den alten Kulturvölkern.

Von Apotheker Dr. Berendes in Goslar am Harz.

### Die Pharmacie bei den Griechen.

### 1. Von den ältesten Zeiten bis Hippocrates, 460 v. Chr.

Griechenland und seine Bewohner.

Die Geschichte des griechischen Volkes verliert sich in undurchdringliches Dunkel. Die Griechen, als Abkömmlinge eines Urvolkes, der Pelasger, betrachten sich autochthon in Hellas, während schon Herodot dieser Ansicht entgegentritt und auch spätere Forscher, gestützt auf den sichersten Anhaltspunkt, die Sprache, und geleitet durch die Geschichte der Kulturpflanzen und Haustiere (v. Hehn, Kulturpflanzen und Haustiere in ihrem Übergange von Asien nach Griechenland und Italien und dem übrigen Europa. Berlin 1870) annehmen, daß sie dem großen arischen oder indo-germanischen Volksstamme angehören, der mit den Kelten und Italikern zusammen nach Westen wanderte und in Kleinasien, dem südlichen und westlichen Europa sich niederließ. Sie brachten einen gewissen Grad von Kultur mit, da sie die Kunst des Mahlens, Webens, den Ackerbau kannten und ebenso die Bearbeitung des Kupfers und anderer Metalle verstanden.

Der Boden Griechenlands, dieser vom ägäischen, jonischen und myrtoischen Meere umspülten und von vielen größeren und kleineren Inseln umgebenen Halbinsel, war fruchtbar und ergiebig; zwar gestattete er nicht, zu ernten ohne zu säen, aber mit geringer Mühe konnte ihm ein reichlicher Ertrag abgewonnen werden. Zahlreiche, die Ufer tief zerklüftende Buchten und Meerbusen, viele das Land nach allen Richtungen durchziehende Gebirge mit anmutigen Thälern, in denen zahlreiche Herden von Ziegen und Schafen grasreiche Weiden fanden, bewirkten eine angenehme Mannigfaltigkeit in den klimatischen Verhältnissen, welche dem Boden eine reiche Flora ersprießen ließ (Sibthorp in seinem prodromus florae Graeciae hat 2335 Arten aufgezählt) und auf das Körper- wie das Geistesleben der Bewohner den wohlthätigsten Einfluß ausübte.

Was die Bevölkerung betrifft, so zeichnet sich der Grieche durch eine hohe körperliche Schönheit, vollendetes Ebenmaß der Glieder, verbunden mit edlen Gesichtszügen (griechisches Profil) aus; in seiner ganzen Erscheinung liegt ein gewisser Grad von Anmut und zugleich Hoheit und Würde. In seinem Charakter zeigt der Hellene eine hohe Reizbarkeit und leichte Empfänglichkeit für äußere Eindrücke, wenig Zartgefühl und große Selbstsucht, dabei aber besitzt er ein tiefes Denkvermögen und große Schärfe des Urteils, ein unerschöpfliches Maß an ästhetischer Produktionskraft, welche sich anfänglich in der Pflege der Philosophie und Dichtkunst, nachher auch der anderen schönen Künste offenbart.

Die Wurzeln der griechischen Kultur reichen ohne Zweisel bis in den Orient und wahrscheinlich ist es Egypten, 1 von dem die Griechen die ersten Eindrücke des höheren Geisteslebens empfangen haben und mit dem sie durch die Handelsbeziehungen der Phönizier von Alters her in Verbindung standen. Den Ursprung der Heilkunde deutet Homer an, wenn er Egypten rühmt als voll von Arzeneikräutern und wo jeder Mann als Nachkomme des Päon ein Arzt sei. 2 Bekannterweise machte die Kultur der Völker des Morgenlandes, nachdem sie eine bestimmte Stufe erreicht hatte, Halt und blieb stabil; das Volk der Griechen dagegen strebte rastlos weiter und wußte in seinem durch die Natur so freigebig ausgestatteten Lande die edelsten Kräfte des Geistes und Körpers zu harmonischer Schönheit zu vereinigen, so daß griechische Kunst und Wissenschaft für die Zukunft die Grundlage aller Bildung

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vergl. Herod. II. 50—54.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Odyss. IV. 229.

wurde und die Griechen noch jetzt mit Recht als die Repräsentanten des klassischen Altertums betrachtet werden.

Von größtem Einflusse war jene im Jahre 1104 v. Chr. sich vollziehende Umwälzung, welche der ganzen Geschichte Griechenlands ein so eigentümliches Gepräge gegeben hat, indem aus den nordgriechischen Gebirgsländern die Dorier herabstiegen und sich im Peloponnes, wo die Jonier ansässig waren, festsetzten. Diese, von hier verdrängt, verließen ihre Heimat und suchten sich in Attika neue Wohnsitze. Von hier aus gründeten sie zahlreiche Kolonien in Kleinasien, die Dorier dagegen suchten nach Sizilien und Unteritalien (Großgriechenland) das griechische Leben zu verpflanzen. In beiden Stämmen finden wir je nach ihrem Charakter in eigenartiger Weise das griechische Geistesdasein hauptsächlich verkörpert, beide wußten sich an äußerem Ansehen und Macht das Gleichgewicht zu halten, so daß im Laufe der Zeit das dorische Sparta und das attische Athen die beiden Angelpunkte waren, um die sich das ganze griechische Leben drehte.

Die Religion der Griechen war die polytheïstische: nicht nur Leben und Gesundheit, sondern alle und jede Thätigkeit stand unter dem unmittelbaren Einflusse und der Leitung von Gottheiten; daher ist die Kindheit des griechischen Volkes, das sogenannte mythologische Zeitalter, von jenem wunderbaren Göttersagenkreise umwebt, welcher der Gegenstand fast der gesamten alten Litteratur ist.

#### Homerische Periode.

In der frühesten Zeit war die Kenntnis und Pflege der Heilkunde ein Attribut aller Götter; erst später, namentlich in der homerischen und nachhomerischen Periode, werden einige besonders als Abwehrer des Übels und Spender der Gesundheit verehrt. Die vornehmsten Heilgötter sind: Apollo (Hermes, Merkur), der Verderber¹ und Schmerzenstiller;² er gibt dem Odysseus wider die Zauberkräfte der Circe "das heilsame Kraut Moly mit milchweißer Blume und schwarzer Wurzel, das schwer zu graben ist dem sterblichen Menschen";³ Päon, der als

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Odyss. V. 43.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Ilias XVI. 516 ff.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Odyss. X. 302 ff. Was unter diesem fabelhaften Wunderkraut μῶλν des Homer zu verstehen sei, ob und mit welcher Pflanze dasselbe identisch sei, ist trotz der eingehendsten Untersuchungen und der sehr reichhaltigen Litteratur über diesen Gegenstand nicht aufgeklärt. Dioscorides

Arzt der Götter dem verwundeten Aïdes und Ares schmerzstillende Mittel (φάρμαχα δουνήφατα) reicht; 1 Artemis, die Schützerin der Frauen und Kinder (παιδοτρόφος); Pallas Athene überhaupt als Göttin der Gesundheit (Hygiea, δγίεια²), speciell als Schützerin des Augenlichtes (δφθαλμῖτις). Später tritt als besonderer Gott der Heilkunde der Halb-

lib. III. cp. XLIV und XLV beschreibt zwei Ruta-Arten, montanum und silvestre. Bei der ersteren sagt er: Hujus autem radix Moly montanum dicitur, bei der zweiten bemerkt er: Quidam hanc rutam Harmala vocant, Syri Besasa, Cappadoces Moly: quandoquidem aliquo modo similitudinem ad Moly servat, ut quae radicem nigram et florem albam habeat. Das folgende Kapitel (XLVI) handelt de Molv und hier beschreibt er die Pflanze folgendermaßen: Die Blätter sind grasähnlich, jedoch an der Erde breiter, die Blumen ähnlich denen der Viola alba, milchweiß, aber kleiner, denen der Viola purpurea zu vergleichen, der vier Zoll lange Stengel trägt ein Gebilde, welches einer Alliumart angehört. die Wurzel ist klein, zwiebelartig. Mit Rücksicht auf die ersteren Angaben (cp. XLIV und XLV) wollen einige Scholiasten, besonders Heyne, das Moly für πήγανον ἄγριον, Peganum harmatum L. (Harmala Tournef.) nehmen, indem sie die Stelle bei Hippocrates de dieta Π. 26: πήγανον..... καὶ πρὸς τὰ φάρμαχα τὰ βλαβερὰ ὡφέλιμον, nützlich gegen verderbliche Mittel — hierher ziehen. Theophrast (hist. plant. IX. 15. 7) sagt bei dem Abschnitte Panacea: Moly aber komme bei Phene und Cyllene vor, es sei ähnlich dem des Homer, mit runder, zwiebelartiger Wurzel und Blättern, wie Scylla, es werde gebraucht gegen Gifttränke und magische Einflüsse, sei aber nicht schwer auszugraben, wie Homer wolle. Diesem folgend äußert sich Plinius (XXV. 4, 18), indem er sie beschreibt radice rotunda nigraque, magnitudine cepae, folio scillae, effodi haud (nach anderer Lesart autem) difficulter, bemerkt aber dabei: "Graeci auctores florem ejus luteum pinxere, cum Homerus candidum scripserit", deshalb wird es von anderen Interpreten des Homer für Allium nigrum L. (Allium Moly Boerhave) gehalten, welcher Meinung auch Sprengel ist. Bei solchen so weit auseinandergehenden, ja sich widerstreitenden, Ansichten möchte ich dafür halten, dafs unter μῶλυ kein konkreter Begriff, kein besonderer Pflanzenname zu verstehen sei, sondern dass dasselbe ein allgemeiner dichterischer Ausdruck für Gegenmittel sei, abgeleitet von μωλύω, entkräften, abschwächen, um so mehr, da Ovid (Metamorph. XIV. 291) darüber sagt:

Pacifer huic florem Cyllenius dederat album Moly vocant superi, nigra radice tenetur.

Er schreibt die Benennung geradeaus den Göttern zu; Galen nennt die Pflanze nicht Moly, sondern Mylen und beruft sich auf Dioscorides.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ilias V. 401 und 900.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Ihr Attribut ist eine aus einer Schale fressende Schlange.

gott Asklepios, Sohn des Apollo und Zögling des Chiron, des weisesten der Centauren,1 auf, dem Pindar die Kenntnis kühlender Tränke und sonstiger Erleichterungsmittel beilegt. Seine Söhne Machaon und Podalirius haben die Kunst des Vaters gelernt und besonders Machaon ist der von Homer gepriesene "unvergleichliche Wundarzt" der trojanischen Helden, der das quellende Blut aus der Wunde saugt und lindernde Mittel (ήπια φάρμαχα) auflegt<sup>2</sup> und dessen Kunst er mit den anerkennenden Worten ehrt: "Denn ein heilender Mann, der die Pfeile ausschneidet und lindernden Balsam auflegt, wiegt viele andere auf. 3 Sie erscheinen als thessalische Fürsten an der Spitze der Streiter von Trikka, Ithome und Oichalia im Heere der Griechen vor Troja und leisten den verwundeten Fürsten Beistand. Gleichzeitig haben sie auch andere Helden in der Chirurgie unterrichtet; denn da einer von ihnen, Machaon, verwundet ist, der andere aber im heißen Gefecht sich befindet, sind es Sthenelos, 4 Pelagon, 5 welche an ihre Stelle treten, Achilles heilt den Telephon und Patroklus selbst, der Schrecken der Troer, welcher die Heilkunst von Achilles, dem Schüler des Chiron, gelernt hat, schneidet dem verwundeten Eurypylos den Pfeil aus dem Schenkel, "wäscht die Wunde mit lauwarmem Wasser aus, darauf streuet er die bittere Wurzel (δίζαν πιχρήν), in den Händen zerrieben, die lindernde, welche alle Schmerzen wegnimmt, und es trocknete die Wunde und gestillt ward das Blut".6 Vergebens haben sich die Scholiasten abgemüht um die Erklärung, welche Wurzel hier gemeint sei; einige wollen Achillea, 7 andere Aristolochia (ἔσχαιμον), andere Gentiana oder Dictamnus darunter verstehen, es können aber offenbar nur Vermutungen sein. Zweifellos muß hier die styptische Wirkung ins Auge gefaßt werden, entweder muß also die Wurzel diese Eigenschaft an und für sich gehabt haben, oder am Feuer getrocknet und zu Pulver zerrieben (διατρίψας), wurde sie blofs, um die Wunde zu schließen und das Blut zu stillen, aufgestreut, wie in der Volksmedizin noch heute das Spinngewebe angewendet wird.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ilias IV. 219.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Ilias IV. 194.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> l. c. XI. 514.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> l. c. V. 111.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> l. c. V. 693.

<sup>6</sup> l. c. IX. 843 ff.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Vergl. Plin. h. n. XXV. 5 (19).

Außer diesen fürstlichen Personen redet Homer auch noch von "Berufsürzten", ἐατροὶ oder ἐητῆρες χαχῶν, 1 die er aber δημιουργοί (Handwerker) nennt und mit den Wahrsagern, Sängern in eine Kategorie stellt, ihnen also keineswegs einen ehrenvollen Platz anweist.

Auch die Frauen des Altertums sehen wir sich mit der Heilkunde beschäftigen; so nennt der göttliche Sänger die Polydamna, Gemahlin des ägyptischen Gottes Thon,<sup>2</sup> die das φάρμαχον νηπενθές erfunden hat, Agmede, die blonde Gattin des holden Mylios,<sup>3</sup> welche die Heilkräuter verstand, soviel die reichliche Erde hervorbringt. Eine große Rolle spielen sie in den ältesten Sagen der Griechen; so war das Wunderland Colchis an den Ufern des schwarzen Meeres (Trusen glaubt, wenn irgendwo, so sei in diesem Lande, dem jetzigen Imerethien, Mingrelien und Gurien, die Stelle für das Paradies zu suchen)<sup>4</sup> berühmt wegen der Menge seiner heilsamen und giftigen Kräuter. Hier herrschte die Zauberin Hekate; ihre Tochter Medea, in den Künsten der Mutter unterrichtet, bringt als Gemahlin des Argonautenführers Jason die geheimen Künste und Zaubermittel nach Griechenland.

Die Medizin des Homer charakterisiert sich fast ausschließlich als Chirurgie; wohl kommen einzelne Namen und Bezeichnungen für innere Krankheiten vor, so νοῦσος κακή, ἀργαλέη, στυγερέη, die schmerzliche, schreckliche Krankheit λοιμός, Pest, die Melancholie, auch soll der Dichter Kenntnis gehabt haben von der Tollwut, weil er den Hektor einen wütenden Hund nennt (κύνα λυσσιτῆρα); Brendel (de Homero medico) endlich will auch das Fieber in den Homer'schen Gesängen finden, und zwar in den Worten: "welcher (der Hund im Sternbilde Orion) den Menschen große Fieberhitze (πολὸ πυρατόν) bringt". Lassen wir indes diese Fragen auf sich beruhen und erwägen wir die betreffs der Mittel, so finden wir nirgends ein solches ausdrücklich und namentlich bezeichnet. Der Dichter betrachtet die Krankheiten als ein Geschick der Götter, und die Heilung wird dadurch bewirkt, daß die Himmlischen durch Opfer und Gebete versöhnt und besänftigt werden; die von ihm

Odyss. XVII. 384 ff.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> l. c. IV. 229.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Ilias XI, 741.

<sup>4</sup> Trusen, S. 80.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Ilias I. 9, 10, 61; XIII. 667, 670.

<sup>6</sup> l. c. VI. 201.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> l. c. VIII. 299.

erwähnten Pflanzen, als Mohn, <sup>1</sup> Erle, Pappel und die fruchtverlierende Weide, <sup>2</sup> werden nicht als Heilmittel genannt, sondern dienen nur als Bilder bei Vergleichen und zur Charakterisierung einer Landschaft.

Was endlich das φάρμαχον νηπενθές betrifft, so ist man trotz der in einer ganzen Reihe von Folianten niedergelegten Untersuchungen nicht aus dem Bereiche der Koniekturen herausgekommen. Wenn wir die Meinung Wesseling's und anderer Interpreten, welche Borago, Anchusa (Buglossus), welches letztere Plinius, 3 weil es, dem Weine zugemischt, den Geist heiter macht, Euphrosyne nennt, für die das Zauberkraut bezeichnenden Pflanzen halten, übergehen, so dürften nur zwei andere für uns in Frage kommen, nämlich Papaver somniferum und Cannabis indica. Im ersteren Falle müßten wir bei Homer schon die Bekanntschaft mit dem Opium, als dem Safte der Mohnköpfe, voraussetzen, was aber nicht angeht, da desselben, wie wir sehen werden,4 erst in einer viel späteren Zeit Erwähnung geschieht; auch entspricht die Beschreibung der Wirkung nicht der des Opiums. Viel mehr hat dagegen die Annahme für sich, dass das Mittel der Helena der Saft von Cannabis indica, der Haschisch, ist. Der Gebrauch des Hanfes und der aus ihm bereiteten Pillen war, wie wir bereits wissen, in Ägypten schon sehr früh bekannt und sehr beliebt, und konnte Homer wegen der Verbindungen Griechenlands mit Ägypten (nach Diodor. Sicul. soll er sogar selbst dort gewesen sein) sehr gut Kenntnis davon haben; er sagt ja auch geradezu, daß das Mittel ein Geschenk der ägyptischen Fürstin Polydomna an Helena sei. Auch passt der durch den Genuss erzeugte Zustand, welcher den morgenländischen Bezeichnungen dafür: "Fröhlichkeitserreger, Seelenerheiterer", entspricht, auf den, welchen Homer beschreibt, nämlich eine Heiterkeit, die durch die herbsten Schicksalsschläge nicht getrübt werden kann. Übrigens dürfte auch hier das gelten, was über das Wunderkraut μωλυ gesagt ist, das nämlich das φάρμαχον νηπενθές gleichfalls für einen abstrakten Begriff zu nehmen ist, dem der Dichter in seiner bilderreichen Sprache eine konkrete Form gegeben hat. Es soll die große Beredsamkeit der Helena bedeuten, wodurch sie die Helden zu unterhalten weiß, so daß sie allen Gram und alle Leiden vergessen.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ilias VIII. 306.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> l. c. X. 510.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> h. n. XXV. 8 (40).

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Siehe S. 696 Diagoras.

Darenberg<sup>1</sup> nennt die Mittel und Tränke schlechthin des charmes et plutôt des stupefiants, Zauber- und Betäubungsmittel.

### Die Asklepiadeen.

Ein eigener Heilkultus lehnte sich an die Person des Gottes oder Halbgottes Asklepios oder Aeskulap, 2 Sohnes des Apollo und der Koronis. Es wurden ihm Heiligtümer, "Asklepiadeen", errichtet, und zwar zumeist an anmutig und gesund gelegenen Orten, auf Bergen, an Flüssen und Quellen, in Hainen, von denen alles, was der Gesundheit irgendwie nachteilig sein konnte, ferngehalten wurde. In unmittelbarer Nähe dieser Tempel befanden sich Herbergen für die Hilfesuchenden und Wohnungen für die Priester und Priesterinnen. Außer Waschungen in den heiligen Quellen, Fasten, Räucherungen, Opfern<sup>3</sup> und Gebeten war ein Hauptmittel die Inkubation (ἐγχοίμησις): der Kranke schlief oder stellte sich schlafend, während die Priester und Priesterinnen in der Tracht ihres Gottes und der Töchter des Asklepios den heiligen Dienst verrichteten. Unterdes offenbarte ein Traum dem Kranken die anzuwendenden Mittel, welche gewöhnlich diätetischer Natur waren und in Honig, Wein, dem innerlichen oder äußerlichen Gebrauche des Blutes der geschlachteten Opfertiere bestanden.4 Diese Inkubation konnte auch von dritten Personen durch Stellvertretung ausgeübt werden. Die Genesenen spendeten dann zum Danke für die Heilung dem Gotte kostbare Geschmeide oder aus Elfenbein und edlen Metallen gearbeitete Weihgeschenke in Form der geheilten Glieder, welche sie entweder in die heilige Quelle warfen oder im Tempel aufhingen. Auch pflegte man Votivtafeln zu stiften, auf denen die Krankheits- und Heilgeschichte aufgezeichnet war.5

Am berühmtesten waren die Asklepiadeen auf den Inseln Kos und Knidas und zu Epidaurus.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> La médecine dans Homère, p. 85, not. 2.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Seine Attribute sind eine Schlange oder ein Hund.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Gewöhnlich ein Huhn (Sokrates), Widder oder eine Ziege.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Dem Redner Aristides empfiehlt Asklepios im Traume die Anhörung eines Gedichtes, Gips und Schierling, einen Aderlafs von 120 Pfund. (Welker, der Redner Aristides, b. Haeser I, p. 26, Anm.)

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Hier sei der gleiche Gebrauch erwähnt, der noch jetzt an katholischen Wallfahrtsorten stattfindet, sowie der Fund von vielen Schmucksachen und Schöpfgefäßen etrurischer Arbeit bei einer Neufassung der Heilquelle zu Pyrmont im Herbste des Jahres 1863. (Seebohm, Dr. med., der Kurort Pyrmont.)

Gleichwie bei den anderen alten Kulturvölkern, finden wir also auch hier die Ausübung der Heilkunde als das Privileg von Priesterinnungen, die aber in ihren Ansichten und Methoden oft weit auseinandergingen, wie die zu Kos und Knidas. Während die letztere Schule bei einer rein erfahrungsmäßigen, symptomatischen Auffassung der Krankheit diese durch stark wirkende und drastische Mittel bekämpfte, legte jene den Hauptwert auf die innere, prognostische Bedeutung der Krankheitserscheinungen, ihre Therapie war eine diätetische, auf einfache, natürliche Mittel sich beschränkend. Aus ihnen gingen sehr bald die eigentlichen Berufsärzte hervor, welche, da sie herumziehend die Heilkunde ausübten, den Namen Periodeuten (περιοδεύω) erhielten. Da aber ein Eid sie zur Geheimhaltung verpflichtete, blieb die Medizin ausschließliches Eigentum der Asklepiadeen; daher erklärt sich die Annahme des Plinius, 1 daß dieselbe bis zum Peloponnesischen Kriege verborgen gewesen sei. Dieser Eid legte jedem Schüler die absolute Verschwiegenheit über das Erlernte. die größte Pietät gegen die Lehrer und deren Familien und moralische Verpflichtungen betreffs der Behandlung der Kranken auf; auch verlangte er das Versprechen, niemandem auf Bitten ein Gift oder einen Rat dazu sowie keinem Weibe ein zum Verderben der Frucht dienendes Mittel zu geben.2

### Vernachlässigung der Chemie.

Es muß sehr befremden, daß bei den hoch veranlagten Griechen im Vergleiche zu anderen Kulturvölkern die Chemie so sehr vernachlässigt wurde und die Einführung chemisch zubereiteter Heilmittel so lange auf sich warten ließ; allein es ist dies eine notwendige Folge der den Hellenen eigentümlichen Geistesrichtung. Ihre ganze geistige Thätigkeit und Kraft verwandten sie auf die abstrakten Wissenschaften, Philosophie, Rhetorik, Poesie und auf die schönen Künste nur insofern, als sie deren ästhetischen Teil betreiben konnten. Jede praktische Thätigkeit war ihnen zuwider. Alles, was auf technischer Fertigkeit beruhte, sagte ihnen nicht zu; nun aber ist die Chemie nicht Sache der Theorie, sie kann nicht rein spekulativ betrieben werden, sondern sie gründet sich auf Thatsachen, die entweder durch Zufall an den Tag kommen oder durch eine Reihe von Versuchen festgestellt sind. Die Gewerbe, welche

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Plin. h. n. XXIX. 1, (2).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Hippocr. Jusjur. II.

durch einen reichen Schatz von Erfahrungen der chemischen Wissenschaft in die Hand arbeiten, wurden nur von der ungebildeten Klasse des Volkes betrieben, der gebildete Grieche hielt sich zu vornehm, um sich damit abzugeben. Es mögen immerhin einige der alten Griechen sich mit Experimentieren befast haben; so kennt Aristoteles den Grund, warum das salzige Meerwasser schwerer belastete Schiffe tragen kann als Flusswasser, er weiß, daß eine Wassermenge um so eher verdampft, je größer seine Oberfläche ist, er behauptet, ein mit Asche gefülltes Gefäß nehme gerade so viel Wasser auf als ein leeres; ebenso heisst es vom Philosophen Demokritos von Abdera, daß er zur Bereicherung seiner Kenntnisse nach Ägypten gereist sei und einen großen Teil seiner Thätigkeit auf Versuche verwandt habe. Was es indes mit diesen Versuchen auf sich hatte, zeigt uns die Ansicht des Aristoteles von der Undurchdringlichkeit; überhaupt ist nach dieser Richtung hin nichts Ersprießliches gefördert worden, kein Werk betreffenden Inhaltes ist auf uns gekommen, und von dem genannten Demokritos existiert nur der Titel einer Handschrift γειρόχμητα, Handgriffe, 1 die eine Schrift andeuten kann, welche praktische Anleitungen oder Vorschriften gibt. Diese können sich aber ebensogut auf landwirtschaftliche Manipulationen bezogen haben, denn man schreibt ihm auch ein Werk über den Landbau zu, in dem er z. B. als ein Kennzeichen für unterirdische Gewässer eine gewisse Anzahl Pflanzen angibt, in dem er ferner lehrt, dass durch Entfernung (Unterbrechung) des Markes in den Weinstöcken<sup>2</sup> Trauben ohne Kerne erzeugt werden können. Übrigens ist die Wahrscheinlichkeit nicht ausgeschlossen, daß dieser (Pseudo-) Demokrit ein späterer Schriftsteller Bolos Mandesios ist, der aus Theophrast geschöpft hat.

Um so eifriger wurden die Fächer kultiviert, bei denen sie mit der Spekulation auskommen konnten, die Medizin und die Naturwissenschaften, besonders die Botanik; diesen wandten die sogenannten Naturphilosophen ihre Aufmerksamkeit und Thätigkeit zu. In der That war kein Land der botanischen Wissenschaft so günstig, der Pflege derselben so zuvorkommend, als Griechenland; die Natur selbst zog den an sinnlicher wie geistiger Auffassung scharfen Griechen, der gern im Freien sich bewegte und lebte, zu der Beschäftigung mit ihr heran;

Plin. h. n. XXIV. 17 (102).

 $<sup>^2</sup>$  Medullo exemta drückt sich Theophrast (de c. pl. V. 5. 1) über denselben Gegenstand in gleicher Weise aus. Vergl. weiter hierüber Meyer I, S. 16 ff.

und wie wir auch heute bei allen Menschen, deren Berufsarbeiten in der freien Natur liegen, ein gewisses Verständnis für Pflanzenleben und Naturerscheinungen finden, so besaßen auch die damaligen Hirten ein gewisses Maß von Pflanzenkenntnis. Dasselbe beschränkte sich allerdings auf die äußerlichen und oberflächlichen Kennzeichen und Unterscheidungsmerkmale, als Größe, Farbe, Geruch, Geschmack, und auf geringes Wissen von der teilweise auf Aberglauben gestützten Wirkung. Aus ihnen gingen, wie man aus Theophrast¹ schließen darf, die Rhizotomen und Pharmakopolen, ριζοτόμοι und φαρμαχοπῶλαι, hervor.

### Die Rhizotomen und Pharmakopolen. Georgiker.

Die ersten befaßten sich mit dem Ausgraben und Einsammeln von Wurzeln und Kräutern, welche sie entweder, wie die Rhizotomen, direkt an die Ärzte abgaben, oder, wie die Pharmakopolen, im Kleinhandel vertrieben. Ihre Aufmerksamkeit und Thätigkeit war einzig den wildwachsenden Pflanzen zugewandt, sie merkten sich deren Kenn- und Unterscheidungszeichen und suchten sie von einander zu trennen, die wirksamen von den minder oder gar nicht wirkenden und die unschädlichen von den giftigen zu sondern. So haben sie entschieden dazu beigetragen, die botanischen Kenntnisse zu erweitern, namentlich eine Bereicherung der Arten (species) herbeizuführen; größere Dienste aber haben sie der Arzeneimittelkunde geleistet, indem durch sie die Wirkung vieler Wurzeln erkannt und festgestellt wurde. Auch besorgten sie das Auspressen der frischen Arzeneigewächse zur Gewinnung des Saftes.

Den Rhizotomen, deren Geschäft in der Familie erblich gewesen zu sein scheint,² wird nicht mit Unrecht an manchen Orten eine gewisse Bedeutung beigelegt, welche ihre Bestätigung in dem findet, was ältere Schriftsteller darüber berichten. So erwähnt Plinius³ einen Micion, der ein Wurzelbuch, rhizotomumera (in dem über Arzeneien aus zerkleinerten Wurzeln gehandelt wird), und Metrodorus,⁴ der eine Übersicht über die Wurzelarzeneien, ἐπιτομὴν τῶν ῥιζομουμένων, geschrieben hat. Ebenso führt Dioscorides⁵ den Wurzelschneider Cratevas zugleich mit dem Arzte Andreas an und setzt hinzu, daß sie besser als die übrigen die

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> h. pl. IX. 17. 1.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Vergl. Hippocr. ad Craterum.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> h. n. XX. 23 (96).

<sup>4</sup> l. c. 20 (81).

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> praefat. mat. med.

Zubereitung und Wirkung der Arzeneimittel behandelt hätten. Den Thrasias aus Mantinea rühmt Theophrast¹ als einen sehr erfahrenen Wurzelkenner, der ein Gift aus dem Safte von Schierling, Mohn und ähnlichen Pflanzen zusammengesetzt habe, welches in einer kleinen Gabe, zu einer Drachme, einen leichten, schmerzlosen und raschen Tod herbeiführe, durch kein Gegenmittel abgeschwächt werden könne und dem Verderben nicht unterliege. (Wahrscheinlich das Mittel für den bei den Athenern gebräuchlichen Giftbecher.)

In welchem Verhältnisse die Rhizotomen zu den Ärzten standen, lässt sich aus einem Briefe 2 des Hippocrates ersehen: Hippocrates nennt den Cratevas den besten Wurzelschneider, sowohl wegen seiner großen Übung als auch wegen des Ruhmes seiner Vorfahren, denen er an Tüchtigkeit nicht nachstehe. Dann ersucht er ihn um Wurzeln für den erkrankten Philosophen Demokrit und bittet ihn, wo möglich, die auf Bergen und hohen Hügeln wachsenden Kräuter mit der Wurzel auszustechen, alle Arzeneien von dünner und flüssiger Konsistenz (Pflanzensäfte, die entweder direkt aus der Pflanze gewonnen oder auch durch Zerreiben einzelner Teile mit Wasser bereitet wurden) in gläsernen, die Blätter, Blüten und Wurzeln in neuen irdenen Gefäßen, gut verschlossen, ihm zu schicken. Der freundschaftliche noble Ton, in dem der Brief weiter über die Anwendung und Wirkung der Arzeneimittel sich verbreitet, spricht für das Ansehen, in welchem der Rhizotom Cratevas damals bei den Männern der Wissenschaft stand. Dieser, sowie ein Dionysios und Metrodorus, haben nach Plinius' Erzählung<sup>3</sup> kolorierte Abbildungen der Pflanzen veranstaltet und ihre Wirkung darunter angegeben.

Wenn über ihre geschäftliche Thätigkeit hie und da wenig Rühmliches gesagt wird, so ist dieses hauptsächlich den, ihnen berufsverwandten, Pharmakopolen auf Rechnung zu setzen. Diese zogen entweder hausierend umher oder hatten ihre Verkaufslokale<sup>4</sup> an öffentlichen Orten, wo sie auf eine marktschreierische Art und schwindlerische

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Theophr. h. pl. IX. 17. 8.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Hippocr. ad Crater.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> h. n. XXV. 2 (4).

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Diese hießen nicht, wie Philippe (histoire des apothec., deutsch von Ludwig) meint, λητρεται; dieser Name bedeutet vielmehr den in der Wohnung des Arztes zur Aufnahme von Kranken bestimmten Saal (officina medici), eine Klinik. Vergl. Hippocr. de medico Π.

Manier, die vorzüglich auf den Aberglauben der Menge berechnet war. und in welcher der eine den anderen zu übertreffen suchte, ihre Arzeneikräuter feilboten. Besonders suchten sie durch wirkliches oder vorgespiegeltes Verschlucken von drastisch wirkenden Mitteln sich das Ansehen zu geben, als ob sie deren Wirkung in ihrer Gewalt hätten. Um von ihrem Treiben einen richtigen Begriff zu erhalten, mag einiges, was Theophrast über sie sagt, hier seine Stelle finden: 1..... was die Pharmakopolen und Rhizotomen, teils auf Wahrheit, teils auf Charlatanerie beruhend, schwätzen: "Einige Wurzeln solle man vom Winde abgewandt graben, andere, wie die Thapsia, nachdem der Körper vorher mit Öl gesalbt ist, denn stehe man gegen den Wind, so schwelle der Körper auf. Auch die Frucht der Hagebutte solle man vom Winde abgewandt einsammeln, anders drohe den Augen Gefahr. Einige Pflanzen mußten bei Nacht, andere bei Tage, einige, bevor die Sonne darauf scheine, geholt werden, wie das sogenannte Klymnuon; dies und ähnliches mag nicht ohne Grund sein, denn die Kräfte einiger (Pflanzen) sind schädlich, sie entzünden, sagt man, und brennen wie Feuer. Denn auch der Nießwurz beschwert leicht den Kopf und man kann das Graben nicht lange aushalten; deshalb pflegt man vorher Lauch zu essen und Wein zu trinken. Aber das scheint unnatürlich und weit hergeholt, daß sie angeben, die Päonie, auch Glykside genannt, bei Nacht zu graben, denn werde sie bei Tage geholt und der, welcher die Frucht sammle, vom Specht gesehen, so kommen die Augen in Gefahr, der Wurzelgräber aber erleide einen Mastdarmvorfall. Auch soll, wer die Centauris gräbt, sich vor dem Falken hüten, damit er mit heiler Haut davon kommt, und ähnliches mehr. Daß einige vorschreiben, unter Beten zu graben, mag nicht zu verachten sein, aber abgeschmackt ist, wenn sie hinzusetzen, der z. B. das sogenannte asklepische Panaces aussteche, müsse einen aus allerlei Früchten gebackenen Honigkuchen an die Stelle der Wurzel legen, wenn aber die Xiris (Iris foet.) geschnitten würde, müsse ein Honigkuchen aus Sommerweizen als Versöhnungsmittel auf die Erde geworfen werden. Dann solle man mit einem zweischneidigen Schwerte einen dreifachen Kreis beschreiben und was zuerst herausgeschnitten wird, aufnehmen und so das andere zerschneiden, dergleichen mehr fabeln sie. Auch die Mandragora soll man dreimal mit dem Schwerte umziehen und gegen Sonnenuntergang gewandt abschneiden, ein anderer

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Theopr. h. pl. IX. 8. 5.

solle unterdessen um sie tanzen und viel von Liebesgeschichten reden. Diesem ähnlich solle beim Säen des Kümmels gelästert werden. Auch wollen sie, daß man um den schwarzen Nießwurz nach Osten gewandt und betend einen Kreis beschreibe, außerdem sowohl rechts als links sich vor dem Adler hüte, die Grabenden ließen sonst Gefahr, wenn der Adler käme, noch in dem nämlichen Jahre zu sterben. Dieses alles scheint, wie ich gesagt habe, Thorheit zu sein."

Ferner heißt es:¹ daß unter anderem der Pharmakopole Aristophilos aus Plataea Mittel besitze, um das Zeugungsvermögen zu vermehren und ganz aufzuheben, ja er könne dasselbe auf bestimmte Zeit, auf zwei oder drei Monate, unterdrücken; dieses wende er als Zähmungsund Züchtigungsmittel bei Sklaven an. Von dem Pharmakopolen Thrasias erzählt derselbe Schriftsteller,² daß er groß darin gewesen wäre, Quantitäten Nießwurz zu verzehren. Ein Hirt sei zu einem viel bewunderten Pharmakopolen gekommen, der sich rühmte, zwei Wurzeln essen zu können, er habe ihn dadurch beschämt, daß er ein ganzes Bündel derselben verzehrt habe. Der Pharmakopole Eudemos von Chios habe an einem Tage 22 Portionen Nießwurz genommen, ohne Ausleerungen zu bekommen; er habe aber eine Vorsichtsmaßregel angewandt, nämlich nach der siebenten Portion Bimsstein mit starkem Essig und dann mit Wein genossen.³

Eines sehr guten Rufes scheinen die Georgiker oder Geogoniker sich erfreut zu haben. Sie beschäftigten sich mit den bereits bekannten Gewächsen in eigens angelegten Gärten teils des Gebrauches und Nutzens, teils des Studiums halber. Sie untersuchten die Bedingungen ihres Wachstums und Gedeihens, die Gründe für das Mißraten oder Aussterben, strebten überhaupt darnach, den ganzen Verlauf der Entwickelung und Weiterverbreitung der Pflanzen kennen zu lernen. Die Erfolge ihrer Untersuchungen drückten sie dann in Wort und Schrift aus und machten sie so zum Gemeingut aller. Eigene Werke sind uns zwar von keinem der Georgiker überlassen, jedoch finden sich manche ihrer Aussprüche bei den älteren Schriftstellern. So ist es ein Androtion, der von Theophrast öfter genannt wird<sup>4</sup> und auf den sich Plinius beruft, wenn er sagt: "Androtion, der über den Ackerbau

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Theophr. h. pl. IX. 18. 4.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> l. c. IX. 17. 1.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Vergl. auch § 70.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> h. pl. II. 7. 2; c. pl. III. 10. 4.

schrieb." Er soll ein Georgikon geschrieben haben. Menestor wird betreffs seiner Ansichten über das Wachstum und der Fruchtbildung des Maulbeerbaumes citiert,¹ Androsthenes stellte den Satz auf,² daß auf der Insel Tylos im Roten Meere das Salzwasser den Pflanzen besser bekäme, als Regenwasser. Kleidemos, über dessen Existenz und Stellung zu den alten Gelehrten große Unsicherheit herrscht, betreibt außer der Empirie schon einigermaßen die Spekulation³ und nähert sich mehr den Naturphilosophen.

Wenn diese Naturphilosophen in folgendem mit einiger Ausführlichkeit behandelt werden, so dürfte das seine Rechtfertigung darin haben, daß in der Geschichte der Pharmacie, welch letztere Jahrhunderte lang die alleinige Pflegerin und Verbreiterin der Naturwissenschaften gewesen ist, diejenigen Namen und die mit ihnen verknüpften Anschauungen von dem Wesen der Entstehung und den Veränderungen der Naturnicht übergangen werden dürfen, welche ihrer Zeit von der größten Bedeutung waren und auch heutzutage noch, wenngleich zum allergrößten Teil verdrängt, immerhin ein hohes historisches Interesse haben.

#### Die Naturphilosophen.

Diejenigen, welche das Wesen und die Erscheinungen der Natur nur mit dem Auge des Geistes betrachteten, welche ihre Genugthuung einzig in der Forschung suchten und fanden ohne jede praktische Nutzanwendung, waren die Naturphilosophen. Unter ihnen finden wir die größten Männer des Altertums, deren philosophische Systeme auch jetzt noch volle Achtung genießen, wenngleich ihre Anschauungen über die Gegenstände ihrer Spekulation wesentlich geklärt und in der Physik und besonders der Botanik neueren Ansichten gewichen sind. In Jonien, demjenigen Teile Griechenlands, welcher durch seine natürliche Lage und leichte Verbindung mit den weit vorgeschrittenen Kulturvölkern Asiens im frühesten Verkehr stand, hat die Philosophie ihren geschichtlichen Ursprung. Eine Reihe von Denkern, an deren Spitze einige Naturforscher aus Milet stehen, wird nach diesem ihrem gemeinsamen Vaterlande und weil in ihren Ansichten eine große Übereinstimmung herrscht, die jonische Schule genannt.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Theophr. c. pl. I. 17. 3; II. 4. 3.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> l. c. II. 5. 5.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> l. c. II 10. 3; V. 9. 10. h. pl. I. 1. 4.

Die Repräsentanten dieser Schule behandelten hauptsächlich die Frage von der Entstehung und Erhaltung des Weltalls; ihr Bemühen war darauf gerichtet, den letzten Grund aller Erscheinungen und Veründerungen in der sichtbaren Natur auf eine der anschaulichen Vorstellung zugängliche Weise aus einem einzigen Urprinzip, dern, welches gleichzeitig den beweglichen Urstoff und die bewegende Urkraft bezeichnet, abzuleiten. Thales aus Milet (615 v. Chr.) erblickt diesen Urstoff in dem Wasser, aus dem alles entstanden ist und in dem alles wieder aufgeht. Die Erde schwimmt wie ein Stück Holz auf dem Wasser. Anaximander (611-547 v. Chr.) bezeichnet dieses Urprinzip als qualitativ unbestimmt, quantitativ unermesslich; die Thätigkeit der demselben innewohnenden Kraft ist eine ständige Bewegung, durch welche die verschiedensten allgemeinsten Gegensätze, des Warmen und Kalten, des Feuers und der Luft, ausgesondert werden; dieselben sind in dem Urstoff wohl begründet, aber nicht thatsächlich in demselben enthalten. Von dem Urstoff als Einheit geht alles aus, zu ihm kehrt alles zurück, die Erde ruht in der Mitte des Universums, nach keiner Richtung hin einem Einflusse ausgesetzt und nachgebend. Anaximenes deutete den Urstoff als eine höchst feine Luft, welche sowohl das Lebensprinzip des Menschen als auch das Allumfassende und Allbelebende ist. "Wie unsere Seele, welche Luft ist, uns zusammenhält, so umfassen Hauch und Luft auch die ganze Welt." Die Luft trägt durch ihren Gegendruck die Erde, welche als breite Fläche alle unter ihr befindliche Luft zusammendrückt.

Heraklit aus Ephesus läßt das Wesen aller Dinge in einem beständigen Wechsel und Wandel bestehen, πάντα εἶναι καὶ μὴ εἶναι ἐκ πάντων εῖν καὶ ἐξ ἑνὸς πάντα. Der Urgrund aller Dinge ist ein feuerartiger Äther, dessen Ausfluß auch die Seele als allgemeines Lebensprinzip und der Geist des Menschen ist. Nach Clem. Alexandr. gipfelt seine Lehre in dem von ihm aufgestellten Satze: "Die umfassende Welt hat weder einer der Götter, noch der Menschen gemacht, sondern sie war und ist und wird sein ein ewig lebendes Feuer, in abgemessener Weise sich entzündend und in abgemessener Weise erlöschend."

Anaxagoras aus Klazomenae (500—428 v. Chr.) war zugleich ein bedeutender Arzt; er tritt der Ansicht seiner Vorgänger insofern entgegen, als er das Entstehen und Vergehen nur als ein "Gemischtwerden" und "Geschiedenwerden" bezeichnet. Die Ursache des aus einem Chaos entstandenen und mit solcher Schönheit, Regelmäßigkeit und Zweck-

mäßigkeit geordneten Weltganzen ist eine mit vernünftiger Absichtlichkeit waltende Macht, ein das Gute denkender und wollender Geist (2005). Außerdem nimmt er eine Menge kleiner, ursprünglich nur qualitativ verschiedener Urstoffe (Homöomerien) an, die er die Samen der Dinge nennt. Diese irren in der Luft umher und kommen in der mannigfachsten Verbindung auf die Erde. So entstehen die Pflanzen, indem ihr Same, in der Luft enthalten, vom Wasser aufgenommen wird. Nach Nicolaus Damascenus behauptet Anaxagoras, die Pflanzen seien Tiere, denn sie freueten sich und trauerten, wie dies die Bewegung der Blätter beweise. Ihm wird der hübsche Spruch zugeschrieben: "Das Leben ist das höchste Gut, weil es dem Menschen vergönnt, die Natur zu betrachten" (W. Schorn. Anaxagorae et Diogenis Appolloniatae fragm., Bonn 1829).

Empedokles war Priester des Apollo, ein vorzüglicher Kenner der Natur und in der Heilkunde sehr erfahren. Er nahm, wie seine Vorgänger, das Werden und Vergehen der Dinge für einen bloßen Wechsel in der Mischung und Sonderung ewig vorhandener Stoffe und führt denselben zurück auf zwei Affekte, aus denen er sich das Urprinzip ἄρχη zusammengesetzt denkt, den der Liebe (φιλία) und des Hasses, der Zwietracht (veixos); das ursprüngliche ewige Sein des Urprinzipes besteht nach ihm aus der vollkommensten Mischung der vier Elemente (Wasser, Erde, Feuer, Luft), die er für die unentstandenen und unvergänglichen Grundformen, für die ewigen Wurzeln der Dinge (τέσσαρα τῶν πάντων ριζώματα) hält, deren vollendete Vereinigung den Raum so erfüllt, daß außerhalb seines kugelförmigen Umfanges keine Leere sich findet. Die beiden genannten Affekte wirken vermöge einer höheren, nicht zu erklärenden Notwendigkeit einander entgegen, wodurch das unendliche Ganze zu einer beständigen, ewigen Thätigkeit der Selbsterhaltung getrieben wird.

Von den Pflanzen sagt Empedocles, sie seien entstanden, bevor die Welt sich vollständig gebildet habe, aber nicht gleich fertig, sondern gliederweise, die Wurzeln und die übrigen Teile je für sich; sie seien durch den Hader so lange getrennt geblieben, bis die Liebe sie endlich vereinigt habe. Sie besäfsen, behauptet er ferner, wie die Tiere das Gefühl der Lust und Unlust, Verlangen, ja Verstand und Einsicht: die

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Theophr. hist. nat. lib. III. c. 1, 4.

beiden Geschlechter fehlten ihnen nicht, nur würden sie miteinander vermischt, hohe Bäume brächten lebendige Junge zur Welt.

"Aber in Streit gesprenget wird alles und beraubt der Gestaltung, Aber in Liebe verschmilzt es und sehnet sich gegeneinander; Daraus wird alles, was war, was ist und ins Künftige sein wird. Bäume entsprosseten also, wie Männer und ebenso Jungfrau'n, Wild also, wie Geflügel und wasserernährete Fischbrut, Götter sogar, langatmiger Kraft, an Würde die Besten.

Eier auch legen die Bäum', die stämmigen, erst die Olive."

Akron aus Agrigent, ein bedeutender Arzt, Zeitgenosse des Empedokles, schrieb eine Abhandlung über die Nahrungsmittel, περὶ τροφῆς δχιείνων. Leukippos und Demokritos (440 v. Chr.) stellten den bisherigen Vorstellungen von der Beschaffenheit des Urprinzips die Theorie des Atomismus entgegen. Das Entstehen und Vergehen der Dinge legten sie gleichfalls nur als ein Anderswerden aus. Sie führen alle Stoffe mit ihren durch die Sinne erkennbaren Eigenschaften weder auf den Urstoff ἄρχη, noch auf die Ordnung in der Vierzahl der Elemente zurück, sondern auf die unbeschränkte Vielheit unteilbarer und daher unzerstörbarer, nicht qualitativ, sondern nur quantitativ bestimmter, vollkommen dichter, daher keine leeren Zwischenräume in sich enthaltender kleiner unsichtbarer Körperchen, Atome. Die Atome als die absoluten Endpunkte jeder Teilung gelten für ewig und behaupten in dem an und für sich leeren, jedoch unbegrenzten Raume die Stelle des materiellen Urprinzips, ihre Bewegungen aber repräsentieren dieses Urprinzip in seiner Wirksamkeit. Hieraus nehmen die wandelbaren sichtbaren Dinge ihren Ursprung, indem auf den vielseitigen Verbindungen und Trennungen der Atome vermöge der ihnen innewohnenden rastlosen Thätigkeit und Bewegung die Veränderungen an allen wahrnehmbaren Dingen beruhen. Es gibt unendlich viele Gestalten der Atome; die Verschiedenheit der Elemente hat ihren Grund in den Unterschieden der den Atomen angehörigen Formen und Gruppierungen.

Dem Demokrit wird außer dem kleinen und großen Diakosmos auch ein Werk über den Landbau zugeschrieben, in dem er seine Ansichten über Phytologie niedergelegt hat. Theophrast<sup>1</sup> läßt ihn behaupten, daß die schnellwüchsigen, kurzlebigen Pflanzen gerade Adern

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Theophr. de c. pl. II. 11. 10.

besäßen, durch welche der Saft und im Winter die Kälte rascher eindringen könnte. Nach Nicol. Damasc. soll er den Pflanzen Verstand und Einsicht beigelegt haben. Plinius¹ nennt ihn "post Pythagoram magorum studiosissimus" und sagt, daß er über mancherlei wunderbare Eigenschaften der Pflanzen schreibe, — daß z. B. die Aglaophotis (Päonie), welche wegen ihrer ausgezeichneten Schönheit den Namen erhalten, den Magiern bei Anrufung ihrer Götter diene; daß die Wurzeln der Achaemenis, eines Zauberkrautes Indiens, zu Pastillen geformt und in Wein genommen einem Schuldigen durch quälende Vorspiegelungen des Nachts alle Geständnisse entlocken.

Diagoras aus Melos, Schüler des Demokrit, war der erste, welcher lehrte, durch Einschneiden der unreifen Mohnköpfe den Saft zu gewinnen.<sup>2</sup>

Diogenes aus Appollonia, ein Arzt, von dessen Schrift über die Natur einige Fragmente erhalten sind. In seiner Kosmologie nimmt er mit Anaximenes die Luft für den Urstoff an, hält alles für Modifikationen der Luft und erklärt auch die Seele für ein luftartiges Wesen. Die Pflanzen entstehen nach ihm aus faulendem Wasser, dem Erde beigemischt ist.

#### Pythagoras.

Die pythagoräische Schule wird so genannt von ihrem Stifter, dem großen Pythagoras, 540-500 v. Chr. Geboren auf der Insel Samos, begab er sich auf ausgedehnte Reisen nach Kleinasien, Phönizien und Ägypten, wo er sich lange aufhielt, und von diesen zurückgekehrt, gründete er zu Kroton einen geschlossenen Bund (Orden), der die Mitglieder verpflichtete, sich gegenseitig durch streng sittlichen Lebenswandel und wissenschaftliche Forschung zum Beispiel zu dienen. Als die Endursache aller Dinge nimmt Pythagoras ein höheres, den Sinnen unfassbares, einheitliches Urprinzip, eine Gottheit an. Als alles gesetzlich regelnde, den Dingen von innen her anhaftende und ihre Eigentümlichkeit bestimmende Prinzipien betrachtet er gewisse Zahlen: die vollkommenste Zahl ist die Zehn, ihre Wurzel und darum der Anfang aller Dinge ist die Vier, die Fünf bezieht sich auf die Qualitäten, die Sechs auf die Belebung aller Dinge, die Sieben auf Gesundheit u. s. w. "Die Elemente der Zahlen sind die Elemente alles Seienden, der ganze Himmel ist Harmonie und Zahl." Hieran schließt sich die

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Plin. h. n. XXIV. 17 (102).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Plin. h. n. XX. 18 (76); Ibn. Beitar, große Zusammenst. I. p. 64.

wunderbare Entdeckung der Theorie der Konsonanzen. Pythagoras fand, daße eine Saite von  $^{1}/_{2}$  Fuße Länge, wenn sie eben so dick und eben so stark gespannt ist, wie eine solche von 1 Fuße, beim Anklingen die Oktave des Tones angibt, welche der letzteren eigen ist; dass ferner eine Saite von  $^{2}/_{3}$  Fuße die Quinte, von  $^{3}/_{4}$  Fuße die Quarte, von  $^{4}/_{5}$  Fuße die große Terz der bezüglichen Saite von 1 Fuße angibt. Eine so überraschende Thatsache, daße Wohllaut und einfache Zahlenverhältnisse in so innigem Zusammenhange stehen, deren Erklärung Euler 1739, später Rameau und nachher Hauptmorn 1853 in verschiedener Weise versucht haben, war in der That geeignet, den mit lebhafter Phantasie und regem Forschertalent gleich begabten Pythagoras in der Annahme zu bestärken, daße das Wahre, Gute und Schöne, ja das Seiende überhaupt in der Einfachheit gewisser Zahlen seinen Grund habe.

Das Wichtigste leistete Pythagoras als Arzt. Sein Verdienst ist es, daß die Arzeneikunde, die bislang einen Teil der Gottesverehrung ausmachte, von dieser getrennt und der Gesetzgebung unterstellt wurde. Er stellte Untersuchungen an über die Konstitution des menschlichen und tierischen Körpers, trennt die Seele, die Vernunft ( $\nu o \tilde{\nu} \varsigma, \varphi \rho \acute{e} \nu \varepsilon \varsigma$ ) von dem eigentlichen Gemüthe ( $\vartheta \acute{\nu} \mu o \varsigma$ ) und leugnet die Entstehung der niederen Tiere durch Fäulnis. Auch lehrte er die magischen Kräfte der Heilpflanzen. Plinius² sagt von ihm, er sei durch Weisheit ausgezeichnet gewesen und habe ein Buch über die Wirkungen der Pflanzen geschrieben. "So berichtet Pythagoras, 3 daß die Coracesia und Cilicia das Wasser gefrieren machten und die Wurzel eines Krautes Aproxis aus der Ferne Feuer fange, wie Naphtha."

Als besonders heilkräftige Pflanzen empfiehlt Pythagoras die Meerzwiebel und deren Essig (um ein langes Leben zu bewirken), den Kohl, den Anis (gegen Skorpionbis und Epilepsie), den Senf als durchdringendes Mittel.<sup>4</sup> Aus dieser Schule sind mehrere tüchtige Ärzte hervorgegangen.

Von hoher Bedeutung ist eine kleine Schrift über die Entwickelung des menschlichen Embryo, die ohne Zweifel einen dem Namen nach nicht bekannten Arzt zum Verfasser hat und in welcher gelegentlich

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Sprengel, Gesch. d. Arzeneik. I. p. 287.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Plin. h. n. XXV. 2 (5).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> l. c. XXIV. 17 (99), (101).

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Sprengel, Gesch. d. Arzeneik. I. p. 305.

die Pflanzenphysiologie mit großer Ausführlichkeit behandelt wird. Die darin ausgesprochenen Ansichten haben um so mehr Wert, als einige derselben von Zeit zu Zeit wieder auftauchten und sich Geltung zu verschaffen wußsten. Die Abhandlung findet sich unter dem Titel περί φύσιος παιδίου, de natura pueri, den Hippokratischen Schriften eingereiht, dürfte aber weder diesem, noch seinem Schwiegersohne Polybios zuzuschreiben sein; dieses nahm man schon zu Galens Zeiten an, und neuere Kritiker schließen sich dem an.1 "Wie das", sagt der unbekannte Verfasser.2 "was in der Erde wächst, sich von der Erde ernährt und sich wie die Erde verhält, so verhalten sich auch die Gewächse auf der Erde. Denn sobald der Same in die Erde gelegt ist, wird er von ihr mit einer gewissen Feuchtigkeit (ίκμάς) erfüllt. Denn die Erde hat in sich jede Art Feuchtigkeit, so daß sie die Gewächse ernähren kann. Von der Feuchtigkeit erfüllt, schwillt aber der Same und blähet sich auf, und die Kraft 3 (δύναμις), welche im Samen sehr gering (leicht, zουφυτάτη) ist, wird von der Feuchtigkeit sich zu verdichten genötigt. Die mittels des Atems (πνεῦμα) und der blättererzeugenden Feuchtigkeit (Saft) verdichtete Kraft reisst den Samen auf und die Blätter treten zuerst nach außen. Können sich dann die Blätter, sobald sie hervorgetreten sind, nicht mehr von der im Samen enthaltenen Feuchtigkeit ernähren, platzen am unteren Ende Samen und Blätter, und der Same, von den Blättern bezwungen, sendet seine Kraft, welche (so viel) nämlich wegen der Schwere in ihm zurückblieb, nach unten, und es entstehen die von den Blättern weit abstehenden Wurzeln. Wenn aber die Pflanze kräftig nach unten Wurzeln getrieben hat und ihre Nahrung aus der Erde nimmt, dann verschwindet er (der Same) und geht in die Pflanze auf außer der Schale, die sehr hart ist. Die Schale aber fault in der Erde und vergeht; mit der Zeit treiben dann einige der Blätter Schösslinge. Die aus dem Samen, gleichsam aus dem Feuchten, entstandene Pflanze wächst, so lange sie zart und wässerig ist, in die Höhe und Tiefe, eine Frucht kann sie noch nicht abscheiden. Denn sie hat keine starke und fette Kraft, aus welcher

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Petersen, C. Hippocratis nomine quae circumferuntur scripta ad temporum rationes disposita. I. pag. 30 et 49. Hamburg 1839 (Index scholar. Gymn. Hamb.).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Hippocr. de natura pueri XXIII.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Kraft wird als etwas dem Stoffe von innen her Eigentümliches gedacht.

sich Samen bilden könne. Wenn sie aber kräftiger geworden ist und mit der Zeit sich bewurzelt hat, dann hat sie auch weite Adern nach oben wie nach unten zu und dann zieht sie nicht bloß Wässeriges aus der Erde, sondern auch dichtere und festere Nahrung und reichlicher, was durch die Sonne erwärmt in die Spitzen treibt und zur Frucht wird in Übereinstimmung mit dem, woraus sie entstand," Weiter heißt es dann, daß die Frucht von dem Gewächs ernährt, von der Sonne aber gezeitigt wird, indem diese das Wässerige daraus zu sich selbst zieht. "Aus Stecklingen entstehen Bäume auf die Weise: das Reis hat am unteren Ende der Erde zu, da wo es vom Baume genommen ist und von wo aus sich Wurzeln bilden, eine Wunde. Sie treiben aber auf folgende Art: Da die in der Erde befindliche Pflanze Feuchtigkeit aus der Erde aufnimmt, schwillt sie an und erhält Atem, nicht aber so der über der Erde befindliche Teil. Der Atem und die Feuchtigkeit verdichten am unteren Teile der Pflanze die Kraft und ziehen, was das Schwerste daran ist, nach unten, und so entstehen daraus die zarten Wurzeln. Sobald aber unten aufgenommen wird, zieht es (das Reis) die Feuchtigkeit aus der Wurzel an sich und überliefert sie an den oberen Teil. Nun schwillt auch dieser an und bekommt Atem, und was immer von leichter Kraft in der Pflanze ist, dieses sammelt sich, spriesst hervor und treibt Blätter, und die Pflanze wächst nach oben sowie nach unten." Während also aus dem Samen zuerst das Blatt entsteht, treibt der Baum dagegen zuerst Wurzeln. Der Grund liegt darin, daß der Samen Feuchtigkeit genug enthält, ebenso die Erde dem Blatte die nötige Nahrung geben kann bis zur Bewurzelung; beim Steckling dagegen ist dies nicht der Fall, er verhält sich wie ein Baum und befindet sich wie dieser außerhalb der Erde. Daher kann er sich nicht mit Feuchtigkeit sättigen, wenn nicht unten eine treibende Kraft ist, welche ihm dieselbe zuführt. Erst wenn der Steckling also sich durch die Wurzel Nahrung verschafft hat, kann er solche abgeben und Blätter bilden. Die Pflanze wächst sowohl in die Länge als in die Breite, weil die Erde in der Tiefe im Winter warm und im Sommer kalt ist. Dafs der Baum sowohl nach oben als nach unten wächst, beruhet darauf, daß er von beiden Seiten Nahrung erhält und Kälte und Wärme sich ausgleichen. - Wenn ein Baum durch ein Auge vom anderen Baume veredelt wird,1 so gleicht die Lebensweise und Frucht

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> l. c. XXXIV.

demjenigen, von dem das Auge genommen war. Dies erklärt sich dadurch, daß das Auge zuerst aus eigener Feuchtigkeit treibt, dann nimmt es solche von dem fremden Stamme; hat es aber getrieben, so sendet es zarte Wurzeln zunächst in den fremden Baum und dann durch diesen hindurch in die Erde. Daher ist es nicht zu verwundern, wenn solche Bäume zweierlei Frucht tragen, da sie beide unmittelbar von der Erde leben.

#### Plato.

Plato (429-347), dessen Name auch heute noch in der wissenschaftlichen Welt einen vollen, schönen Klang hat, begab sich früh auf Reisen, besuchte Megara, wo damals Euklid lebte, Ägypten, Cyrene, Unter-Italien und zwei- oder dreimal Sizilien, darauf ließ er sich in Athen nieder und gründete die sogenannte akademische Schule. Seine kosmologische Ansicht ist kurz die: die Natur, die Welt ist ein Werk Gottes, daher von allem Entstandenen das Vorzüglichste. Sie erhielt eine Weltseele und die kugelige Form als die vollendetste Gestalt. Der Schöpfer konnte der Welt die Ewigkeit nicht verleihen, weil sie etwas Erschaffenes war, dafür aber gab er ihr die dem Urbilde am nächsten stehende Zeit als ein bewegliches, stetig in der Zahl fortschreitendes Bild der Ewigkeit. Der Mensch hat außer der ihm verliehenen unsterblichen Seele (τὸ θεῖον, λυγιστιχόν) auch eine sterbliche als Sitz der Gemütsbewegungen (θύμος, τὸ θυμοειδές) und der niederen Begierden und Triebe (τὸ ἐπιθυμητιχόν). Die erste hat ihren Sitz im Gehirn, die zweite in der Gegend vom Halse bis zum Zwerchfell, die dritte von da bis zum Nabel. Der Mensch ist geschlechtslos erschaffen, zuerst differenzierte sich das männliche, dann das weibliche Geschlecht heraus. Auch die Pflanzen haben eine Seele, das sinnliche Begehrungsvermögen, ἐπιθυμητικόν; sie sind eine mit der menschlichen verwandte Natur, der andere Gestalten und Empfindungen beigemischt sind; sie nühren sich, verlangen nach Speise, erfreuen sich der Sättigung, haben das Gefühl der Trauer u. s. w.

#### Aristoteles.

Auf den großen Lehrer folgte der größere Schüler Aristoteles, unter leuchtenden Gestirnen eine strahlende Sonne, deren Glanz alle folgenden Jahrhunderte nicht zu verdunkeln vermochten. Aristoteles ist der Riesengeist, welcher das gesamte Wissen seiner Zeit in jeder Richtung beherrschte und umfaßte, dasselbe nach allen Seiten hin aus-

breitete und erweiterte, so daß der Philosoph Hegel von ihm sagt: "Aristoteles ist in die ganze Masse und alle realen Seiten des Universums eingedrungen und hat ihren Reichtum und ihre Zerstreuung dem Begriffe untergeordnet." Ein noch größeres Lob stimmt Cuvier über ihn an in den Worten: "Bei Aristoteles setzt alles in Erstaunen, alles ist wunderbar, kolossal. Er lebte 62 Jahre und war doch im Stande, tausende von Beobachtungen der äußersten Feinheit zu machen, deren Genauigkeit selbst die strengste Kritik nicht zu beeinträchtigen im Stande ist." Das Gebiet der Philosophie, wie es von seinen Vorgängern, deren Ansichten und Lehren fast allein durch Aristoteles uns erhalten sind, bearbeitet wurde, teilte er in einzelne, selbständige Fächer: Metaphysik, Physik, Ethik u. s. w., und dadurch, daß er das Erfahrungswissen mit der Spekulation in innige Beziehung brachte, namentlich in den naturhistorischen Fächern, wurde er der Gründer der Wissenschaft im eigentlichen Sinne des Wortes.

Aristoteles wurde geboren im Jahre 384 v. Chr. zu Stagira, einer griechischen Kolonie, wo sein Vater Nikomachos Arzt und Freund des Königs Amyntas von Macedonien war. Nach dem frühen Tode seiner Eltern wurde er von einem Verwandten Proxenos erzogen; 17 Jahre alt, begab er sich nach Athen und wurde Schüler des schon 63 Jahre alten Plato. Dort verblieb er 20 Jahre, um dann einer Einladung seines Freundes Hermeias Dynastes nach Mysien zu folgen; drei Jahre später wurde er vom Könige Philipp von Macedonien als Lehrer und Erzieher des fünfzehnjährigen Alexander an seinen Hof berufen.2 Lange Zeit lebte er mit dem jungen Königssohne auf einem Landgute, wo er die Wissenschaften, besonders die Naturkunde pflegte, zu deren ausgedehnten Bearbeitung er die freigebigste Unterstützung fand. Plinius3 berichtet, daß mehrere tausend Menschen, die sich mit Jagd, Vogelfang und Fischzucht beschäftigten, sowie alle Aufseher, Gärtner und Vogelzüchter des Königs den Auftrag hatten, alles Merkwürdige an Aristoteles behufs Untersuchung und Vergleichung abzuliefern. Nach Philipp's Tode kehrte

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> H. Hankel, ein Beitrag zur Beurteilung der Naturwissenschaften des griechischen Altertums. (Deutsche Vierteljahrsschr. 1867, Heft 4, p. 121.)

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> "Ich danke", so soll er an den Aristoteles geschrieben haben, "den Göttern weniger, daß sie mir einen Sohn gegeben haben, als daß sie ihn zu Deiner Zeit geboren werden ließen, damit Du sein Lehrer werden kannst,"

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Plin. h. n. VIII. 16 (17).

er, wie es scheint, mit Alexander entzweit, nach Athen zurück und leitete die von ihm gegründete peripatetische Schule (so genannt, weil er herumwandelnd seine Vorträge hielt). Von den Platonikern und Sophisten religiöser Frevel angeklagt, entfloh er nach Chalcis, wo er im Jahre 322 v. Chr. starb.

Von den sehr umfangreichen und höchst bedeutungsvollen Schriften des Aristoteles hat sich eine lange Reihe und doch vielleicht nur ein kleiner Teil erhalten; leider gehört zu den verlorenen auch die Theorie der Pflanzen (θεωρία περὶ φυτῶν), auf welche er selbst in anderen Werken mehrfach hindeutet. Ein späterer griechischer Schriftsteller, Simplicios, hat versucht, ihm eine Geschichte und ein Werk von den Ursachen der Pflanzen zuzuschreiben, indes scheint dieses auf Irrtum zu beruhen, indem hierunter die beiden Werke Theophrast's, eines Schülers des Aristoteles, zu verstehen sind. Gewiss hätte dieser nicht zwei Werke gleichen Namens und Inhaltes wie die seines großen Lehrers geschrieben. Die Kenntnis von der Botanik des Aristoteles beschränkt sich daher auf gelegentliche Äußerungen über die Natur der Pflanzen, welche sich in seiner Geschichte, Anatomie, Physiologie der Tiere zerstreut finden. Dass er sich vielfach mit dem Einsammeln der Pflanzen beschäftigt habe. geht daraus hervor, dafs er von Aelian und Suidas Pharmakopole (φαρμαχοπώλης), wohl gleichbedeutend mit Rhizotom, genannt wird.1 Die Physik behandelt er in verschiedenen Schriften.2

Aristoteles nahm eine urgründliche Wesenheit ohne Materie, eine göttliche Einheit als den Schöpfer und Erhalter des Universums an.

Die Natur in der ersten und eigentlichen Bedeutung ist die Wesenheit desjenigen, was an und für sich den Ursprung der Veränderung in sich hat. Körper nennt er das von der Fläche nach allen Seiten hin Begrenzte, Raum die an und für sich unbewegliche, unmittelbare Grenze, welche durch einen zwar abgesonderten, aber umschließenden Körper für einen anderen eingeschlossenen, beweglichen gebildet wird. Den leeren Raum (τὸ χεινὸν, ἐν ῷ μηδέν ἐστιν) läst er

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Sprengel, Geschichte der Medizin. I. p. 517.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Die beste und vollständigste Ausgabe der Schriften des Aristoteles ist die der Berliner Akademie: Aristoteles. Graece, Ex recensione Imm. Bekkeri. Edidit academia Regia Boruss. Vol. I, II. Berolini 1831. Aristoteles. Latine interpretibus variis. Edidit academia Regia Boruss. Berolini 1831. Scholia in Aristotelem, collegit Ch. A. Brandis. Edidit academia Regia Boruss. Berolini 1836.

nicht zu.1 Jede Raumgröße läßt sich bis ins Unendliche teilen, aber nicht vervielfachen. Leicht nennt er dasjenige, für welches die aufsteigende, schwer, für das die niedersteigende Bewegung die natürlichste ist; die letztere geht zum Mittelpunkte der Erde von ihrer Oberfläche aus.<sup>2</sup> Materie ist die Grundlage des Werdens, dasjenige, was sowohl der Quantität als Qualität, dem Orte und dem Wesen nach Veränderungen unterworfen ist, das Substrat der Formen. Zeit ist die in Hinsicht des Vorher und Nachher durch die Zahl bestimmte Größe der Veränderung. Jede Veränderung beruht auf Bewegung; die geradlinige Bewegung führt teils aufwärts vom Mittelpunkte der Erde zu dem Umfange derselben, teils umgekehrt, wodurch das Oben und Unten im Universum festgesetzt wird. Er unterscheidet die einfache geradlinige, die einfache kreisförmige (diese hält er für allein stetig) und die aus beiden gemischte. Aus dem Gegensatze zwischen der geradlinigen aufsteigenden und absteigenden Bewegung folgert er die Existenz des durchaus Leichten und Schweren. Die vier Elemente führt er auf die Verpaarung von vier Ursachen zurück; nämlich aus der Verbindung

des Warmen und Trockenen entsteht Feuer,

,, ,, ,, Feuchten ,, Luft, ,, Kalten ,, ,, Wasser, ,, ,, Trockenen ,, Erde. <sup>3</sup>

Zu diesen vier Elementen nimmt Aristoteles als fünftes den Äther an, eine Materie, aus welcher die himmlischen Körper bestehen, die daher auch dem Entstehen und Vergehen, der Zu- und Abnahme nicht unterworfen sind.

Betreffs der Theorie der Farben müssen wir dem großen Philosophen schon die Kenntnis von der auf diesem Gebiete eigentümlichen Wirkung des Lichtes zugestehen. In Bezug auf die Seele sagt er nämlich, <sup>4</sup> sie umschließe teils einen Verstand, dem es eigen sei, alles zu werden, teils einen solchen, der alles zu bewirken vermöge, und der sich zu jenem

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Phys. IV. 6 sqq.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> De Ceolo I. <sup>2</sup> sqq.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Der Ausdruck Element (στοιχεῖα) hat bei Aristoteles eine zweifache Bedeutung; einmal dient er zur Bezeichnung der vier Aggregatzustände, dann der Prinzipien des Warmen, Kalten, Trockenen und Feuchten, also der Ursachen der Aggregatzustände. Die beiden ersteren nennt er die aktiven, die beiden letzteren die passiven Elemente.

<sup>4</sup> De anima III. 5.

verhalte, wie das Licht, welches die möglichen Farben zu wirklichen mache.

Die Seele definiert er als die erste Wirklichkeit (Lebenskraft) oder Vollendung eines organischen Naturkörpers. (Die Seele im Menschen, als der Ausfluß des göttlichen, urgründlichen Prinzips, ist ewig und unsterblich.) Leben nennt er das Sein, worin je nach der Vollkommenheit des Individuums alle oder nur einzelne der folgenden Fähigkeiten vertreten sind: Denken, Empfinden, Ernährung (Fähigkeit des vegetativen Lebens), letzteres ist den Pflanzen eigen. Betreffs der nieder organisierten Tiere, Schwämme und Schaltiere u. s. w., ist Aristoteles im Zweifel, ob er sie zu den Tieren oder den Pflanzen rechnen soll; die Auster nennt er tierhafter als die Schwämme, welche ganz das Wesen einer Pflanze haben.

Alle einfachen, d. h. nicht von ihresgleichen, sondern von der Natur ausgehenden Erzeugungen und Veränderungen im Leben der Pflanzen und Tiere führt er zurück auf die Wirkungen der aktiven und passiven Elemente. Die Wirkungen der aktiven sind:

- der Wärme: die Garheit (Garheit [πέψις] ist die durch natürliche und eigene Wärme bewirkte völlige Überwindung der entgegenstehenden passiven einfachen Stoffe, welche die jedem Körper eigene Materie ausmachen). Deren Arten sind:
  - a) die Reife (πέπανσις), welche eine Ausdehnung bewirkt, so daß aus dem Luftförmigen sich das Wässerige und aus dem Wässerigen sich das Erdige kondensiert, aus dem Schmächtigen alles fetter wird;
  - b) die Kochung (ἔψησις), die im Feuchten durch feuchte Wärme hervorgebrachte Garheit;
  - c) Bratung (ὅπτησις), die durch fremde, trockene Wärme, ohne Verlust der inneren Feuchtigkeit, bewirkte Garheit;
- 2. der Kälte: die Ungarheit (ἀπεψία). Deren Arten sind:
  - a) die Rohheit (ωμότης), unvollendete Reife;
  - b) die Brühung (μώλυσις), unvollendete Kochung;
  - e) Röstung (στάπευσις), unvollendete Bratung.

Die Wirkung der passiven Elemente sind:

- 1. des Trocknen bei überwiegend erdiger Grundlage:
  - a) die Härte,
  - b) der trockene Zustand,
  - c) Erstarrung;

- 2. der Feuchtigkeit bei überwiegend wässeriger Grundlage:
  - a) die Weichheit,
  - b) der feuchte Zustand,
  - c) die Schmelzung.

Fäulnis nennt Aristoteles die Verderbnis der eigenen und natürlichen Wärme in jedem Feuchten durch fremde Wärme, die sich in seiner Umgebung befindet. Zu ihr führt jede naturgemäße Zerstörung, wie z. B. das Alter, das Welken. Alles Faulende wird immer trockener und endlich Erde und Dünger. Ob die Ursachen für das längere oder kürzere Leben aller Pflanzen und Tiere dieselben oder verschiedene sind, ist ungewiß; unzweifelhaft aber hängt die Langlebigkeit von einem größeren Gehalt an Feuchtigkeit und Fett ab. Ernährungsvermögen (Lebensthätigkeit) und erhaltende Wärme müssen bei den Pflanzen in Harmonie mit einander wirken; deren Vernichtung ist der Tod. Die Pflanzen haben in der Nahrung und dem sie Umgebenden ein passendes Mittel, ihre natürliche Wärme zu regeln, denn die eingehende Nahrung bewirkt auch Abkühlung.

Als Organe der Pflanze werden bezeichnet das Blatt und die Wurzel als Analogon des Mundes der Tiere. Es gibt drei Prinzipe: das Oben und Unten, Vorn und Hinten, Rechts und Links. Von oben ist das Wachstum, von rechts die Ortsbewegung, von vorn die sinnliche Wahrnehmung, weil sich dort die Sinneswerkzeuge befinden. Nur die beseelten Körper haben alle diese Prinzipe, das Rechts und Links aber waltet nicht bei den Pflanzen. Das Oben und Unten verhält sich bei den Pflanzen und Tieren dem Ganzen nach ungleich, der Funktion nach gleich; denn die Wurzeln sind für die Pflanzen das, was für die Tiere der Mund ist, also das Oben. "Doch darüber, und was dazu gehört, soll in den Büchern über die Pflanzen gehandelt werden." 1 Die Pflanzen ernähren sich vom Wasser, das mit Erde gemischt ist, daher die Landleute auch mit Mischungen (nach Wimmer's Lesart "mit zugemischtem Dünger") begießen. Da die Pflanzen die Nahrung aus der Erde mittels der Wurzeln aufnehmen, geben sie keinen Unrat von sich; denn die Erde und die darin vorhandene Wärme dient ihnen als Bauch, und für die unnötigen Überreste haben sie keinen Raum, sie sondern aber dafür Samen und Früchte ab. Bei den fruchttragenden Pflanzen geht im Sommer die Nahrung in Samen über, wodurch sie erschöpft werden,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Hier beruft sich Aristoteles auf das verloren gegangene Werk.

Arch. d. Pharm. XXVII. Bds. 15. Heft.

45

wie die Hülsenfrüchte und das Korn; aber auch unter den Bäumen vertrocknen die, welche viel Frucht getragen haben, leicht, weil ihnen keine Feuchtigkeit übrig geblieben ist. Von dem größten Einfluß auf das Gedeihen der Pflanzen ist der Standort.

Die meisten Veränderungen werden durch das Wasser hervorgebracht, denn an sich geschmacklos, ist es so vielartig wie der Boden, durch den es rinnt, denn das Salz ist eine Art Erde.

Die Entstehung der Pflanzen ist eine dreifache: einige entstehen aus Samen, die geschlechtliche Zeugung, indem die Individuen die männliche und weibliche Kraft besitzen, welche jedoch nicht getrennt, sondern in einer Mischung bei ihnen vorhanden ist. Andere entstehen so, als brächte die Natur dieselben von selbst hervor, denn sie entstehen entweder auf faulenden Pflanzenteilen oder wenn die Erde fault. Andere endlich entstehen gar nicht für sich aus dem Boden, sondern sie bilden sich auf anderen Pflanzen, wie die Mistel auf Bäumen.

Bei weitem unklarer sind die Ansichten des Stagiriten über die Mineralien und deren Entstehung: Der Spiessglanz ist ein Stein, dessen Körper Blei zugemischt ist; daher zerbricht er das Silber, wenn er beim Schmelzen mit demselben zusammengebracht wird. Er zeigt sich unter vielen Augenmitteln nützlich, stärkt die Ränder der Augen, reinigt sie und entfernt alle Nachteile samt Schmerzen von denselben. Alten Weibern und Männern, deren Sehvermögen des hohen Alters wegen geschwächt ist, ist der Spießglanz nützlich; wenn das Auge für die Anwendung desselben nicht empfänglich ist, dann bestreicht man damit die chronisch entzündeten Augenlieder. 1 Von Nitrum sagt er: Die Arten des Nitrum sind verschieden; das mineralische findet sich häufig in Bergwerken, die Salze enthalten; von diesem Nitrum gibt es ein flüssiges, welches nachher krystallisiert, und eins, welches sich schon krystallisiert in Bergwerken findet. Es gibt ein rotes, weißes, graues und ein vielfarbiges Nitrum. Das Nitrum ist den Weibern nützlich, die in ihrer Gebärmutter Feuchtigkeit haben, welche dasselbe trocknet und die Gebärmutter stärkt, wenn ihre Teile erschlafft sind.2 Vom Eisen gibt es vielerlei Arten: die eine ist schlaff und locker, eine andere erlangt eine vermehrte Kraft, wenn man fette Arzeneien zusetzt, eine andere Art gewinnt an Härte und Schärfe, wenn sie mit Wasser befeuchtet wird,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ibn Beitar, gr. Zusammenst. I. p. 15.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> l. c. p. 187—189.

eine andere gibt es, welche viel schärfer wirkt, wenn sie nicht mit Wasser befeuchtet wird. 1 Der Smaragd und Chrysolith sind beide ein und dieselbe Art Stein, welche sich in der Erde in den Goldminen versteinert haben. Der beste Smaragd ist derjenige, welcher die stärkste grüne und glänzende Farbe hat. In Hinsicht seiner Substanz und seiner natürlichen Beschaffenheit ist zu Heilzwecken der smaragdähnliche Edelstein der beste, der dem Aussehen nach dem Smaragd gleicht, nur daß er nicht geteilt werden kann wie dieser. 2 Der Stein des Quecksilbers ist ein in seiner Zusammensetzung aufgelöster Stein, der sich in den Minen wie die übrigen Steine bildet. Er ist eine Art Silber. Wenn beim Beginn seiner Entstehung ihm kein Nachteil zustößt, so ist er ein in viele Teile getrennter Körper, ähnlich der umgeackerten Erde. Er besitzt Geräusch, Geruch und etwas Zitterndes. Er löst alle Steine auf, die er durchdringt, ausgenommen das Gold. Der Quecksilberstaub unter die Nahrungsmittel gemischt tötet die Mäuse. Der Quecksilberrauch erzeugt böse Krankheiten, wie Lähmungen, Zittern der Glieder, Verlust des Gehörs, zehrt die Glieder ab, bringt Geschwüre im Munde hervor und vertrocknet das Gehirn. 3 Der Karneol gibt demjenigen, der ihn als Siegelring trägt, Mut; er unterdrückt jeglichen Blutfluß. Das Pulver desselben vertreibt alle Unreinigkeiten und alle angefressenen Stellen an den Zähnen, macht sie weiß und schützt sie vor Blutflüssen aus ihren Wurzeln. 4 Vom Schwefel kennt er mehrere Sorten, den stark roten, der teils rein, teils unrein ist, einen gelben und einen (allerdings nur wenig) weißen mit scharfem Geruche. Er erzeugt sich in fließenden. verborgenen Quellen; der rote brennt in den Minen wie Feuer und beleuchtet bei Nacht die Zwischenräume. Der rote Schwefel ist bei Fallsucht, Schlagflus und bei halbseitigem Kopfweh von Nutzen, wenn er als Niesemittel gebraucht wird. 5

Nicht unerwähnt bleiben dürfen die großartigen Leistungen des Aristoteles auf den Gebieten der Physiologie und vergleichenden Anatomie. <sup>6</sup> (Fortsetzung folgt.)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> l. c. p. 294.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> l. c. p. 537.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> l. c. p. 553. 554.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> l. c. II. p. 201.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> l. c. p. 345. 346.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Vergl. Haeser I. p. 76 ff; Sprengel, Gesch. der Medizin I. p. 497 ff.

#### B. Monatsbericht.

#### Pharmaceutische Chemie.

Zur Prüfung des Acidum salicylicum. Als die wichtigste Verunreinigung der im Handel befindlichen Salicylsäuren sind vom chemischen wie vom pharmaceutischen Standpunkte aus die Kresotinsäuren anzusehen, welche sich bilden, wenn das zur Bereitung verwendete Phenol Kresole enthält. Paraoxybenzoësäure und Oxyisophtalsäure werden bei gut geleitetem Prozess überhaupt nur in geringer Menge (zusammen etwa 0,4 Proz.) gebildet; außerdem ist die erstere von diesen beiden auf Grund ihrer leichten Löslichkeit in Wasser auch leicht aus der Salicylsäure durch Auswaschen zu entfernen. Ein Verfahren, den Nachweis von Kresotinsäure schon bei einem Gehalte von ca. 1 Proz. an in der Salicylsäure zu erbringen, gründet B. Fischer darauf, dass Gemenge von Kresotinsäure und Salicylsäure beim Erhitzen unter Wasser ölig werden, während reine Salicylsäure bekanntlich in Wasser von 100° noch nicht schmilzt. Eine Salicylsäure mit 10 Proz. Kresotinsäure schmilzt noch nicht unter siedendem Wasser, eine solche mit 14 Proz. schmilzt nicht, wird aber teigig. Mit 30 Proz. schmilzt sie unter siedendem Wasser, mit 40 Proz. bleibt sie

selbst bei Handwärme flüssig.

Man verfährt in folgender Weise: 3 g Salicylsäure werden in 15 ccm Wasser, welches in einem 200 ccm-Kölbchen zum Sieden erhitzt ist und etwa 1 bis 2 g reines (eisenfreies) Calciumcarbonat aufgeschlämmt enthält, eingetragen. Nach erfolgter Neutralisation wird die Flüssigkeit (Filtration ist nicht nötig) unter Umschwenken auf freier Flamme auf etwa 5 ccm eingekocht, so daß schon in der Hitze starke Krystallausscheidung stattfindet. Nach dem Erkalten wird die noch mit etwas Wasser verdünnte Mutterlauge in ein weites Reagenzrohr abgegossen, in diesem bis auf etwa 1 ccm eingekocht und durch Reiben mit einem Glasstabe zur Krystallisation gebracht. Man verdünnt mit 1 ccm Wasser, gießt die Mutterlauge durch ein mit loser Watte verstopftes Trichterchen in ein Reagenzrohr ab. Aus dem nochmals auf etwa 1 ccm eingekochten Filtrate fällt beim Versetzen mit Salzsäure bei einem Kresotinsäuregehalt der ursprünglichen Säure von 3 bis 5 Proz. ein Säuregemisch in relativ grosser Menge aus, das unter heißem Wasser schmilzt und als dicker Öltropfen am Boden des Rohres sich ansammelt. Säuren mit 0,5 bis 1 Proz. Kresotinsäuregehalt zeigen diese Erscheinung noch nicht, die bei ihnen durch Salzsäure abgeschiedene Säuremenge ist sehr gering und schmilzt auch beim Erwärmen nicht. (Pharm. Zeit. 34, p. 327.)

Zum Nachweis kleinster Mengen von Arsen empfiehlt E. Ritsert, die bekannte Gutzeit'sche Reaktion dahin abzuändern, dass man den Arsenwasserstoff auf mit ammoniakalischer Silberlösung befeuchtetes Papier einwirken läfst. Je nach der Menge des sich entwickelnden Arsenwasserstoffes entsteht auf dem Papier ein mattbrauner bis schwarzbrauner Fleck: hat man Pergamentpapier aufgelegt, welches mit ammoniakalischer Silberlösung befeuchtet war, so bildet sich ein glänzender Metallspiegel, ähnlich dem im Marsh'schen Apparate erzeugten.

Die Vorteile dieser Abänderung liegen darin, daß die Reaktion weder durch Wasser noch durch Säuredämpfe beeinflusst wird, ferner wirkt das Papier selbst auf ammoniakalische Silbernitratlösung nicht so zersetzend als auf wässerige ein. Die der Gutzeit'schen Reaktion anhaftenden Übelstände, daß Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Antimonwasserstoff in ganz ähnlicher Weise einwirken, sind auch bei Anwendung von ammoniakalischer Silberlösung vorhanden. Erstere beiden Verbindungen können in bekannter Weise durch Jodlösung beseitigt werden, die Bildung von Antimonwasserstoff wird aber dadurch nicht verhindert.

Nach den von Ritsert angestellten vergleichenden Versuchen liegt die Grenze der praktischen Nachweisbarkeit nach der Gutzeit'schen Reaktion bei  $^{1}/_{1000}$  mg, während bei Anwendung von ammoniakalischer Silberlösung noch  $^{1}/_{10000}$  mg gut nachgewiesen werden kann. (Pharm.

Zeit. 34, p. 368.)

Kollodium fällt selbst bei sorgfältigster Bereitung immer etwas trübeaus und muß dann behuß Klärung längere Zeit zum Absetzenlassen be, Seite gestellt werden. Um die Klärung schneller zu bewerkstelligenempfiehlt J. Kranzfeld, das frisch bereitete Kollodium mit ausgewaschenem und geglühtem Quarzsand zu schütteln. Der Sand wirkt rein mechanisch, indem er die trübenden Flocken, welche ein dem des Kollodiums sehr nahes spez. Gewicht besitzen, zu Boden reißt und hiermit das Kollodium selbst klärt. Schon nach einem Tage läßt sich das Kollodium von dem dichten schweren Bodensatze völlig klar abgießen. (Pharm Zeit. f. Rußl. 28, p. 392.)

Emplastrum Hydrargyri de Vigo, Emplâtre de Vigo. Zu diesem in Frankreich viel angewandten Pflaster gibt Dr. E. Feibes folgende, von der in Deutschland üblichen ziemlich abweichende Originalvorschrift: 600 Teile Hydrargyrum, 100 Terebinthina, 2000 Empl. Lithargyri, 100 Cera flava, 100 Resina Pini, 30 Ammoniacum, 30 Bdellium, 30 Olibanum, 20 Myrrha, 20 Crocus, 300 Styrax liquidus und 10 Oleum Lavandulae werden lege artis zu einem Pflaster verarbeitet. (Durch Pharm. Centrall.)

Hydrargyrum benzoïcum oxydatum. Die im 1. Juliheft des Archivs angeführte Vorschrift zu diesem Präparat (vergl. auch Seite 318) ist nach J. Kranzfeld deshalb nicht empfehlenswert, weil bei der Umsetzung des Quecksilberoxydnitrats mit Natriumbenzoat Nebenprodukte (basisches Quecksilberoxydnitrat) entständen und der erhaltene Niederschlag sehr voluminös sei und sich infolgedessen schwer auswaschen lasse. Kranzfeld empfiehlt, frisch aus Sublimat gefälltes und ausgewaschenes Quecksilberoxyd in einer geräumigen Schale mit Wasser zu einem dünnen Brei anzurühren und auf dem Dampfbade unter Umrühren eine dem in Arbeit genommenen Sublimat gleiche Gewichtsmenge Benzoësäure zuzusetzen. (Als äquivalente Menge würden 270 g Sublimat 244 g Benzoësäure entsprechen, es ist aber nötig, einen Überschuss von letzterer anzuwenden.) Man fährt, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, mit dem Umrühren so lange fort, bis die anfänglich gelbe Farbe des Quecksilberoxyds verschwunden und eine gleichartige weiße Masse entstanden ist und eine Probe davon sich in gesättigter Kochsalzlösung als löslich erweist. Dann bringt man die Masse zur Trockne, zerreibt zu Pulver und wäscht dieses behufs Entfernung der freien Säure auf dem Filter mit kaltem Alkohol oder besser mit heißem Wasser aus. Das auf beschriebene Weise erhaltene Produkt hält alle Reaktionen eines guten Präparats aus. (Pharm. Zeit. f. Rufsl. 28, p. 374.)

Kresotinsäure. Die mit der Salicylsäure homologen Verbindungen  $OHC_6H_3(CH_3)CO_2H$  werden aus dem Steinkohlenteerkreosot dargestellt. Neben den reinen, isomeren Kresotinsäuren (o-, m-, p-) für medizinische Zwecke bringt F. v. Heyden Nachfolger diesen antiseptisch wirkenden Körper auch im rohen Zustande in den Handel.

Die rohe Kresotinsäure ist ein fast geruchloses, schwach rötlich gefärbtes, in Wasser sehr schwer (1:1200 bis 1:3000) lösliches Pulver,

dessen Staub Niesen erregt. Als Desinfektionsflüssigkeit wird eine Lösung von 20,0 g in 100 l Wasser als Waschmittel für Tiere empfohlen. Auch soll die rohe Kresotinsäure in der Gerberei zum Entkalken der Häute Verwendung finden. (Nach Pharm, Centralh.)

Zur Prüfung des Liquor Kalii arsenicosi. G. Kafsner hat die Beobachtung gemacht, dass in einer längere Zeit aufbewahrten Lösung von arseniger Säure in Form von arsenigsaurem Alkali sich ein Teil der ersteren zu Arsensäure oxydiert. In einem speciellen Falle waren im Verlaufe von etwa 8 Wochen 4 Proz. des Arseniks in Arsensäure übergeführt worden, während 96 Proz. noch als arsenige Säure vorhanden waren. Verfasser glaubt, daß diese Selbstoxydation der arsenigen Säure namentlich dadurch begünstigt wird, dass ein zu großer Überschuss von Alkali vorhanden ist. Hieraus ergibt sich, daß eine längere Zeit aufbewahrte Fowler'sche Solution durchaus nicht weniger Arsen zu enthalten braucht, als vorgeschrieben ist, auch wenn bei der Titration eine geringere Anzahl von Kubikcentimetern 1/10-normaler Jodlösung verbraucht wird, und daß daher, um Jrrtum zu vermeiden, die Gehaltsbestimmung älterer Lösungen nur nach vorgängiger Behandlung (Reduktion) derselben mit schwefliger Säure ausgeführt werden sollte. Jedenfalls ist es rätlich, den Liquor nicht auf allzulange Zeit vorrätig zu machen. (Pharm. Zeit. 34, p. 419.)

Über Methacetin. Von A. Weller. Die großen Erfolge, welche das Phenacetin (Paraacetphenetidin) als Antipyreticum und namentlich als Antineuralgicum erzielte, ließen es naheliegend erscheinen, daß auch die analoge Verbindung des Anisidins, d. h. der acetylierte Methyläther des Paraamidophenols oder das Paraacetanisidin, ähnliche Eigenschaften besitzen müsse. Von diesem Gesichtspunkte aus wurde das betreffende Produkt auf sein chemisches und medizinisches Verhalten geprüft.

Wenn man die Formel des Phenacetins mit  $C_6H_4$   $\begin{cases} O.C_2H_5 & (1) \\ NH.C_2H_3O & (4) \end{cases}$ 

bezeichnet, so ist das Paraacetanisidin, welches der Kürze und Analogie mit dem Phenacetin halber Methacetin genannt wurde,

 $C_6H_4$   $\left\{ \begin{smallmatrix} O\;.\;CH_3 & (1)\\ NH\;.\;C_2H_3O & (4) \end{smallmatrix} \right\}$ anzusehen. Die Beziehung zum Antifebrin ergibt

sich gleichfalls sehr einfach, wenn man bedenkt, daß dieses als Acetanilid, Phenacetin als p-Oxyathylacetanilid und Methacetin als p-Oxymethyl-

acetanilid zu betrachten ist.

Das Methacetin krystallisiert in glänzenden weißen Blättchen, welche keinen Geruch und kaum einen Geschmack besitzen, es schmilzt bei 127° und siedet bei höherer Temperatur unzersetzt. Die Löslichkeit des Methacetins in kaltem wie in heißem Wasser ist eine etwa sechsmal so große wie die des Phenacetins; es löst sich auch leicht in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwerer in Benzol und Ather. Die wässerige Lösung reagiert neutral und wird weder durch Chlorbaryum, noch durch Silbernitrat und Schwefelammonium verändert. Alle chemischen Reaktionen des Methacetins stimmen mit denen des Phenacetins vollständig überein; ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal zwischen den beiden Körpern ist zur Zeit noch nicht gefunden. Außer den oben angeführten physikalischen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, Löslichkeit u. s. w., könnte höchstens zur Erkennung noch dienen, dass beim Kochen mit einer zur völligen Auflösung nicht hinreichenden Menge Wasser das Methacetin zu einer öligen Flüssigkeit schmilzt, welche beim Erkalten wieder erstarrt, während das Phenacetin, auf gleiche Weise behandelt, nicht schmilzt, sondern fest und unverändert bleibt.

Die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen über die physiologischen und therapeutischen Eigenschaften des Methacetins lassen keinen Zweifel darüber, dass dasselbe dem Phenacetin in jeder Beziehung an Wirksamkeit gleichkommt. (Pharm. Zeit. 34, p. 419.)

Zur Kenntnis des Natriumcarbonats. Das Natriumcarbonat wird in der Alkalimetrie noch immer vielfach zur Ermittelung des Wirkungswertes der Säurelösungen benutzt, wiewohl die Einstellung der Alkalilösungen mittels Kaliumtetraoxalats (KHC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> . H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> . 2H<sub>2</sub>O), dessen Reinheit ja durch einfaches Glühen und Wägen des erhaltenen Kaliumcarbonats jederzeit leicht zu prüfen ist, weit bequemer erscheint.

R. Kifsling sah sich zu vergleichenden Versuchen veranlasst und fand überraschenderweise den Wirkungswert mittels Kaliumtetraoxalats stets höher als mit Natriumcarbonat. Dieser Umstand legte die Vermutung nahe, dass das Natriumcarbonat natriumhydrathaltig sei, trotzdem dasselbe durch Erhitzen von reinstem Natriumbicarbonat bereitet worden war, und diese Vermutung hat sich auch bestätigt. Das zu dem in Rede stehenden Zweck zu verwendende Natriumcarbonat wird bekanntlich, um es völlig wasserfrei zu machen, schwach geglüht oder doch im Platintiegel über freier Flamme erhitzt. Die angestellten Versuche haben nun ergeben, dass das Mononatriumcarbonat schon bei einer Temperatur von 120 bis 1300 die sogenannte halbgebundene Kohlensäure nebst dem meistens vorhandenen überschüssigen Wasser vollständig abgibt. Bis auf 200° erhitzt, erleidet das rückständige Natriumcarbonat eine weitere Veränderung nicht, bei etwa 400° aber verliert es Kohlensäure und beim Schmelzen findet eine erhebliche Bildung von Natriumoxyd statt. W. Dittmar hatte deshalb seinerzeit empfohlen, das zur Titereinstellung zu benutzende Natriumcarbonat im Kohlensäurestrom zu schmelzen, da hierdurch die Bildung von Natriumoxyd vermieden werde. Nach Verfasser ist diese Vorsichtsmaßregel unnötig; man erhält ein allen hier in Frage kommenden Anforderungen völlig entsprechendes Natriumcarbonat, wenn man das Monocarbonat einfach im Trockenkasten auf 150°, bei welcher Temperatur das Wasser und die halbgebundene Kohlensäure vollständig ausgetrieben werden, erhitzt.

R. Hefelmann bemerkt hierzu ergänzend, dass wasserfreies Natriumcarbonat schon beim Schmelzen in mäßiger Glühhitze nicht unbeträchtliche Mengen Kohlensäure verliert, und dass, nach den Beobachtungen von Jacquelin, bei mäßiger Glühhitze geschmolzenes Natriumcarbonat, selbst wenn es im trockenen Kohlensäurestrom erhitzt wird, bis zu 1,75 Proz. Kohlensäure verliert, die es auch beim Erkalten im Kohlensäurestrom nicht ganz wieder aufnimmt (bis auf 0,54 Proz.). Hefelmann's Versuchen verliert wasserfreies Natriumcarbonat, starker Rotglut erhitzt, bis zu 3,22 Proz. seines Gewichts an Kohlensäure. Der Kohlensäureverlust beim Schmelzen des Natriumcarbonats ist auch der Grund, weshalb verschiedene Analytiker zur Urprüfung der Normalsäuren chemisch reines Calciumcarbonat, etwa in Form reinen Doppelspats, vorschreiben. (Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, 12. u. 13. Heft.)

Syrupus Ferri jodati. Zur Erzielung eines haltbaren Jodeisensyrups sind schon sehr viele Vorschläge gemacht worden. O. Linde hat sich ebenfalls mit diesem Gegenstande beschäftigt; anknüpfend an die schon früher von anderer Seite gemachte Beobachtung, dass ein Zusatz von Traubenzucker die Haltbarkeit des Jodeisensyrups wesentlich erhöht, hat er zur Darstellung des Syrups den von der Zuckerfabrik Maingau in Hattersheim in den Handel gebrachten "Fruchtzucker" verwendet und damit vortreffliche Erfolge erzielt. Dieser "Fruchtzucker" stellt einen farblosen Syrup dar und besteht aus circa 75 Proz. Invertzucker und

25 Proz. Wasser. Er ist durch Invertierung von Rohrzucker mittels Kohlensäure gewonnen und zeichnet sich vor dem officinellen Syrupus

simplex durch einen angenehmeren, süßeren Geschmack aus.

Um ein Urteil über die Haltbarkeit der nach verschiedenen Methoden und mit verschiedenen Zusätzen angefertigten Syrupe zu gewinnen, bewahrte Verfasser einen Teil derselben in weißen halbgefüllten, mit Korkstöpseln versehenen Gläsern am direkten Sonnenlichte auf, einen anderen Teil im Dunkeln. Die Gläser wurden in gewissen Zwischenräumen, in der ersten Zeit wöchentlich zweimal, später einmal in der Woche, schließlich alle 14 Tage geöffnet, der Inhalt umgeschüttelt und ein Teil davon mit frisch bereitetem Stärkekleister auf freies Jod untersucht. Von den am direkten Licht aufbewahrten Syrupen erwiesen sich sieben von den zehn zur Untersuchung gelangten Sorten nach 12 Monaten noch tadellos; dagegen gaben alle im Dunkeln aufbewahrten Proben schon nach wenigen Tagen die Jodreaktion mit Ausnahme des mit Fruchtzucker dargestellten Syrups, in welchem erst nach 6½ Monaten Spuren von freiem Jod nachweisbar waren. Es erscheint deshalb nicht zweifelhaft, daß, wenn zur Darstellung von Jodeisensyrup statt Syrupus simplex bezw. Saccharum der "Fruchtzucker" der Zuckerfabrik Maingau verwendet wird, ohne jeden weiteren Zusatz, ein allen Anforderungen genügendes Präparat erhalten werden kann. (Pharm. Centralh. 30, p. 415.)

Zur Prüfung von Zincum oxydatum. Während erst kürzlich (Archiv p. 549) auf das Vorkommen von Arsen in einem als Zincum oxydatum purum via humida paratum aus einer größeren chemischen Fabrik bezogenen Zinkoxyd hingewiesen wurde, macht jetzt Brenstein auf den Eisengehalt im Zinkoxyd anfmerksam und schlägt vor, da ein absolut eisenfreies Zinkoxyd im Handel thatsächlich gar nicht vorzukommen scheint, die Prüfung des reinen Zinkoxyds in folgender Weise abzuändern bezw. zu ergänzen: "Beim vorsichtigen Hinzutröpfeln von Schwefelwasserstoffwasser zur essigsauren Lösung darf der zuerst entstehende Niederschlag nicht gefärbt erscheinen und muß auch bei Ueberschuß von Schwefelwasserstoffwasser rein weiß bleiben (Kupfer, Kobalt, Cadmium, Nickel). Die essigsaure Lösung muß auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak völlig klar bleiben (Blei). Die in 10 Teilen verdünnter Salzsäure (1 Säure, 4 Wasser) bewirkte Lösung darf nach dem Erhitzen mit einigen Körnchen von chlorsaurem Kalium auf reichlichen Zusatz von Rhodankalium gar nicht oder nur ganz unbedeutend gerötet werden." Bei ganz minimalen Mengen von Eisen nämlich, wo die Schwefelwasserstoffprobe, d. h. in ammoniakalischer Lösung, solches noch deutlich anzeigt, bleibt die nicht ganz so scharfe Rhodankaliumreaktion aus; es würden sonach Spuren von Eisen unberücksichtigt bleiben können. (Pharm. Zeitschr. 34, p. 396.)

Zincum sulfocarbolicum wird bekanntlich in der Weise hergestellt, daß durch Behandeln eines Gemisches von Carbolsäure und Schwefelsäure mit Baryumcarbonat zunächst paraphenolschwefelsaures Baryum gebildet und dieses mit Zinksulfat in Baryumsulfat und phenolschwefelsaures Zink, welches in Lösung bleibt, umgesetzt wird. Bei der Krystallisation des letzteren geschieht es leicht, daß rosafarbene Krystalle statt der rein weißen erhalten werden, weil durch den Luftsauerstoff eine Oxydation des Phenols stattfindet. Diesen Übelstand soll man nach J. Kranzfeld vermeiden können, wenn man folgendermaßen verfährt: Man mischt gleiche Teile krystallisierte Carbolsäure und konzentrierte Schwefelsäure, läßt die Mischung einige Tage an einem warmen Orte stehen und löst sie dann in der vierfachen Menge Wasser. Man bringt die Lösung in einer geräumigen Schale auf das Wasserbad und setzt

nach und nach so viel granuliertes Zink hinzu, daß zuletzt etwas davon ungelöst bleibt; indem sich das Zink löst, bildet sich Wasserstoff und die Flüssigkeit befindet sich die ganze Zeit unter dem reduzierenden Einflusse desselben. Die Lösung wird dann auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens eingedampft, durch Glaswolle filtriert und zur Krystallisation gestellt. Es werden ziemlich große, ganz weißes Krystalle erhalten; indem man die Mutterlauge unter Zusatz von einigen Stückchen Zink wieder verdampft, erhält man weitere Krystallisationen und kann damit fortfahren, bis die Krystalle nach dem Auflösen in Wasser anfangen, mit Baryumsalzen eine Trübung zu geben. Das so erhaltene Präparat entspricht den Anforderungen der Pharmakopöe vollkommen. (Pharm. Zeit. f. Rufsl. 28, p. 390.)

Tinct. ferri comp. Athenstaedt. Gegenüber dem auf p. 415 angegebenen Untersuchungsergebnisse von E. Dieterich hat R. Fresenius auf Veranlassung von Athenstaedt die von letzterem übersendeten Präparate untersucht und dieselben völlig alkalifrei befunden. Die Untersuchung ergab:

| Rohrzucke | er |   |  |  |  |   | 83,180  |
|-----------|----|---|--|--|--|---|---------|
| Eisenoxyo | l  |   |  |  |  |   | 4,615   |
| Kalk      |    |   |  |  |  |   | 0,006   |
| Magnesia  |    | ď |  |  |  |   | 0,002   |
| Wasser    |    |   |  |  |  |   | 12,197  |
|           |    |   |  |  |  | _ | 100,000 |

(Pharm, Zeit, 1889, p. 268.)

Rdt.

### Therapeutische Notizen.

Jurubeba, Juribeba oder Jurumbeba nennen die Eingeborenen Brasiliens mehrere Species der Gattung Solanum: Solanum insidiosum Mart., Solanum acutilatum Dun., Solanum mammosum L. und Solanum paniculatum L., die sie als Heilmittel, insbesondere als vorzüglich wirkende Abführmittel bei Leber- und Milzerkrankungen, anwenden. In neuerer Zeit hat man in Amerika den Versuch gemacht, das Solanum paniculatum in den Arzeneischatz einzuführen; es wurde ganz allgemein als Tonicum, Alterans, Antiblennorrhoicum, Antisyphiliticum, Diureticum, Antiperiodicum, besonders aber bei Blasenkatarrh und als Drasticum benutzt.

Peckolt stellte aus den Früchten als wirksames Prinzip einen Stoff her, welchem er den Namen Jurubebin gab, und welcher von Parke, Davis & Co. auch in der Wurzel nachgewiesen wurde und von diesen als ein amorphes, bitteres, aromatisches, in Wasser wenig lösliches Al-

kaloid geschildert wird.

Prof. Kobert, welcher ein Fluidextrakt der Jurubeba untersuchte, berichtet, daß das Mittel selbst in großen Dosen bei Tieren und Menschen gänzlich unwirksam blieb. Auch gelang es Kobert nicht, in dem Fluidextrakt ein wirksames Alkaloid nachzuweisen. (Therap. Monatsh. 1889, 3.)

Das Hydroxylamin, ein neues wichtiges dermatotherapeutisches Heilmittel. Von Dr. Eichhoff in Elberfeld. Bei Einführung des Hydroxylamins in das Blut entsteht Methämoglobin ohne Gefährdung des Versuchstieres. Bei Gaben von 0,01 auf 1 kg Körpergewicht tritt Blutharnen ein, auch wirkt es als Narcoticum auf die Nervencentren, wahrscheinlich durch das im Blute entstehende Stickstoffoxydul. Es ist durch das starke Reduktionsvermögen ein heftiges Gift für niedrige Organismen und daher für die Hauttherapie, und zwar gegen Mykosen und bazilläre

Erkrankungen der Haut, sehr zu empfehlen. Verfasser wendet es in folgender Form an:

| Rp. | Hydroxylamini hydrochlor |    | 0,1  |
|-----|--------------------------|----|------|
|     | Spir. vini<br>Glycerini  | āā | 50,0 |
|     | S. Äufserlich.           |    |      |

Mit dieser Lösung werden die vorher mit Kaliseife gewaschenen kranken Hautstellen täglich drei- bis fünfmal bepinselt. Bekanntlich wurde das Hydroxylamin zuerst von Lossen 1865 durch Reduktion von Salpetersäure-Äthyläther mittels granulierten Zinns erhalten. Es ist eine dem Ammoniak ähnliche, in freiem Zustande nur in wässeriger Lösung bekannte Base, welche mit Säuren durch direkte Anlagerung gut krystallisierende Salze bildet. Bezüglich seiner chemischen Zusammensetzung ist es als Ammoniak aufzufassen, in welchem ein Wasserstoffatom durch

die einwertige Hydroxylgruppe (OH) vertreten ist: N  $\stackrel{OH}{=}$  . Sein starkes

Reduktionvermögen hat neuerdings zu seiner Verwendung in der Photographie sowie auch in der Therapie Veranlassung gegeben; es scheidet das Kupferoxydul aus Fehling'scher Lösung, reduziert Eisenoxydsalze zu Eisenoxydulsalzen, Silber - und Goldsalze zu metallischem Silber und Gold. Medizinische Anwendung findet das chlorwasserstoffsaure Salz als Hydroxylaminum hydrochloricum, NH2(OH). HCl, welches farblose, hygroskopische Krystalle darstellt, die in Wasser, Alkohol und Glycerin löslich sind. Die Lösungen derselben röten blaues Lackmuspapier, verändern Kongopapier jedoch nicht. Eichhoff verlangt von einem für den medizinischen Gebrauch bestimmten Präparate, daß es sich beim Erhitzen auf Platinblech vollständig verflüchtigt; es darf keine freie Salzsäure enthalten, also Kongopapier nicht blau färben; die wässerige Lösung darf weder durch Rhodankalium resp. Ferrycyankalium verändert werden, noch auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen weißen Niederschlag geben. Die alkoholische Lösung darf durch alkoholische Platinchloridlösung nicht gefällt werden. (Therap. Monathefte 1889, 3.)

Eschscholtzia californica ist eine strauchartige, in Nordamerika einheimische und besonders in Kalifornien sehr verbreitet vorkommende Pflanze, welche zur Familie der Papaveraceen gehört und von welcher nach Greene 10 durch geringe Abweichungen sich von einander unterscheidende Varietäten existieren. - Stanislaus Martin versuchte schon im Jahre 1887 im Bullet. génér. de Thérapie die Aufmerksamkeit der Ärzte auf diese in einigen Gegenden als beruhigendes Mittel gebräuchliche Pflanze zu lenken. Auf Veranlassung von Dujardin-Beaumetz hat in neuester Zeit Ter-Zakariant diese Pflanze einer näheren Untersuchung unterzogen. 100 Teile derselben liefern im Mittel 20 g eines alkoholischen, harzartigen, dunkelgrünen Extraktes von angenehmem Geruche und bitterem Geschmacke, welches in Alkohol vollkommen, in Wasser zum größen Teil, in Glycerin nur sehr wenig und in Chloroform und Äther unlöslich ist. — 100 Teile der Pflanze geben an 15 g eines wässerigen Extraktes, welches eine rötlich-braune Farbe besitzt und in Bezug auf Geruch und Geschmack mit dem alkoholischen Extrakt übereinstimmt, auch unlöslich in Äther und Chloroform ist, sich aber in Wasser, Alkohol und Glycerin löst. Bardet und Adrian isolierten aus der Pflanze eine in geringer Menge in derselben enthaltene Base, welche sie für Morphin hielten, und ein in größerer Menge vorkommendes Alkaloid, sowie ein Glykosid. Nach den mit dem alkoholischen Extrakt an

13 Patienten (bei chronischer Bronchitis, Phthisis, Morbus, Brightii, Ischias, Paralysis agitans, Rheumatismus) angestellten therapeutischen Versuchen hält Ter-Zakariant die Eschscholtzia für ein wertvolles und ungefährliches, schlaferzeugendes Mittel und in gewissen Fällen sehr nützliches Analgeticum, dessen Wirkung die Zeit der Anwendung überdauert und frei ist von den Unannehmlichkeiten des Morphiums. Die Verordnung geschieht nach folgenden Formeln:

| Rp. Extr. Eschscholtziae spir   | 2,5—10,0      |
|---|---------------|
| Syr. simpl  | 30,0.         |
| Rp. Extr. Eschscholtziae spir, sive aquos Pulv. rad. Liquir. q. s. ut f. pill S. 5 bis 10 Pillen täglich. | 20,0<br>40,0. |

Die Tagesdosis schwankte zwischen 2,5 bis 10 g täglich, doch kamen selbst Tagesgaben von 12 g zur Anwendung. (Therap. Monatsh. 1889, 3.)

Methacetin und Exalgin. Seitdem durch die zufällige Entdeckung der antipyretischen Wirkungen des Acetanilids (Antifebrin) durch Cahn und Hepp in Berücksichtigung des einfachen Aufbaues dieser Verbindung sich die Aussicht eröffnet hatte, durch willkürliche Substitutionen die Erkenntnis des Zusammenhanges zwischen Konstitution und Wirkung zu klären und die Möglichkeit sich zeigte, auf diesem Wege andere Körper zu konstruieren, bei welchen die erwünschte therapeutische Wirkung reiner und einfacher hervortreten sollte, wurde von einigen Forschern mit Emsigkeit nach dieser Richtung hin gearbeitet und war ja auch das nächste Resultat der sich an die Entdeckung des Antifebrins anknüpfenden Überlegung das Phenacetin. Aber auch die beiden neuesten, derselben pharmakologischen Gruppe angehörigen Verbindungen, das Methacetin und Exalgin, stehen in naher Beziehung zu dem Antifebrin. Der Name Methacetin wurde von Mahnert der Kürze wegen gewählt. Dasselbe dürfte seiner chemischen Zusammensetzung nach als Acet-para-anisidin zu benennen sein. Dasselbe leitet sich in gleicher Weise vom Amidophenol ab wie das Phenacetin vom Acet-para-phenetidin. Man versteht unter Phenetidin den Äthyläther des Amidophenols und unter Anisidin den Methyläther des Amidophenols.

$$\begin{array}{ccc} C_6H_4 < \stackrel{OH}{\sim}_{NH_2} & C_6H_4 < \stackrel{OCH_3}{\sim}_{NH_2} & C_6H_4 < \stackrel{OC_2H_5}{\sim}_{NH_2} \\ \text{Anisidin.} & \text{Phenetidin.} \end{array}$$

Ebenso wie vom Phenetidin drei isomere Modifikationen existieren, gibt es auch drei Anisidine, je nachdem sich die substituierten H-Atome in der Ortho- (1:2), Meta- (1:3) und Parastellung (1:4) befinden. Wenn man ein H-Atom der Amidogruppe NH<sub>2</sub> durch den Rest der Essigsäure CH<sub>3</sub>. CO in dem Paraphenetidin ersetzt, so erhält man das Acet-para-phenetidin oder Phenacetin; wenn man dieselben Substitutionen in dem Paraanisidin vornimmt, so entsteht das Acet-para-anisidin oder Methacetin.

Es ist also das Phenacetin der acetylierte Äthyläther, das Methacetin der acetylierte Methyläther des Paramidophenols.

Das Methacetin ist ein schwach rötliches, schwach salzig-bitter schmeckendes, geruchloses, aus tafelförmigen Blättchen bestehendes Krystallpulver, welches bei 127°C. schmilzt, in heißem Wasser leicht, in kaltem schwerer, sehr leicht in Alkohol löslich ist. Therapeutisch wurde bis jetzt das Mittel nur bei fiebernden Kindern in Anwendung gebracht. Die Temperaturerniedrigung erfolgte allmählich und dauerte verschieden lange, bis zu mehreren Stunden. Schweiße waren häufig. In einem Falle kam es zum Kollaps. Sonst fehlte es an unangenehmen Nebenerscheinungen. Die Dosis betrug 0,2 bis 0,3.

Das Exalgin, von Dujardin-Beaumetz und Bardet empfohlen. wird von denselben als ein Orthomethylacetanilid bezeichnet, womit jedoch die angegebene Formel: C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>. C<sub>9</sub>H<sub>3</sub>O. NCH<sub>3</sub> nicht übereinstimmt. Es soll eine in feinen Nadeln oder in großen, weißen Tafeln bei 101 °C. schmelzende Verbindung sein, welche in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leichter, sehr leicht in verdünntem Alkohol löslich ist: sie soll antiseptische und temperaturerniedrigende Eigenschaften besitzen und in hervorragender Weise auf die Sensibilität wirken. Als Analgeticum soll es bei allen Formen von Neuralgien dem Antipyrin überlegen sein. Kaninchen gingen nach 0,46 g pro Kilo Tier unter Zittern nach wenigen Minuten an Respirationslähmung zu Grunde. Die therapeutische Dosis beträgt 0,25, ein- bis dreimal täglich in Cognac oder Rum gereicht. Später gibt Bardet in "les nouveaux remèdes" 1889, p. 8, die Erklärung ab, daß der "Exalgin" benannte Körper, welcher übrigens gleichzeitig von Hepp und Hofmann im Jahre 1877 dargestellt worden ist, Methyla cetanilid ist, d. h. Acetanilid, in welchem das zweite H-Atom der NH2-Gruppe durch die Methylgruppe CH3 ersetzt ist.

 $\begin{array}{c} C_6H_5NH \cdot C_2H_3O \\ \text{Acetanilid} \\ \text{(Antifebrin).} \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5N \cdot CH_3 \cdot C_2H_3O \\ \text{Methylacetanilid} \\ \text{(Exalgin).} \end{array}$ 

Für die therapeutische Verwendung empfiehlt Bardet folgende Formel:

 Rp. Exalgini
 2,5

 solve in
 15,0

 Alkohol Menth
 15,0

 adde
 Syrupi simpl
 30,0

 Aquae
 105,0

 Ds. Täglich 1 bis 3 Efslöffel

Jeder Efslöffel enthält 0,25 des Exalgins. (Therap. Monatsh. 1889, 4 u. 5.)

#### Vom Auslande.

Henry J. Mayers untersuchte Geranium maculatum und fand folgende Bestandteile:

- Mit Petroläther extrahierbar: eine Spur ätherischen Öles; 0,21 Proz. Wachs und Fett. Letztere beide bei gewöhnlicher Temperatur fest, bei 60°C. schmelzend. Das Wachs wurde aus Alkohol weiß erhalten und erwies sich als nicht krystallisierbar.
- 2. Mit Äther extrahierbar: 0,46 Proz.; davon 0,25 Proz. in Alkohol lösliches Harz: 0,21 Proz. Gallussäure.
- 3. Mit absolutem Alkohol extrahierbar: 11,4 Proz.; davon 2,48 Proz. Gerbsäure, 8,92 Proz. zersetzter Gerbstoff (Phlobaphen), kleine Mengen Zuckers und einer nicht näher untersuchten krystallini-

schen Substanz. Letztere ist wahrscheinlich das schon von Staples erwähnte "vegetabilische, krystallisierbare Prinzip".

4. Mit Wasser extrahierbar: 9,54 Proz.; dayon 1,12 Proz. Schleim,

2,58 Proz. Dextrin, 5,84 Proz. Zucker.
5. Mit verdünnter Kalilauge extrahierbar: 7,52 Proz.; davon 4,64 Proz. Schleim, 2,88 Proz. Albuminoide.

Die Droge lieferte 8,75 Proz. Asche; der Feuchtigkeitsgehalt betrug 5,02 Proz., der Cellulosegehalt 57,09 Proz. Bei der Bestimmung des Gerbstoffgehaltes in einer anderen Probe der Droge wurde derselbe zu 11,53 Proz. gefunden. — H. K. Bowmann fand 1869 in verschiedenen Proben 13,41 Proz. und 17,25 Proz. Gerbstoff. (Amer. Journ. of Pharm. May 1889, Vol. 61, No. 5.)

Dr. Caraman hat im Jahre 1887 der französischen Akademie Bericht über den auf seinen Reisen in Australien entdeckten Eukalyptus-Honig erstattet; in Deutschland war es ein Arzt, welcher sich zum Protektor des Präparates aufwarf und für dasselbe heute noch in einer Broschüre Propaganda macht; allerdings mag der deutsche Arzt, welcher noch dazu Stadtphysikus in Celle ist, im guten Glauben, es mit einer makellosen Angelegenheit zu thun zu haben, gehandelt und aus wahrer Überzeugung die Empfehlung des Präparates übernommen haben. Von größtem Interesse und beschämend für uns Deutsche sind nun die Auslassungen des Australian Journal of Pharmacy, in dessen Februarheft a. c. folgendes zu lesen ist:

"Eukalyptus-Honig: das ist der neueste australische Schwindel. Der Honig wird für ein natürliches Produkt ausgegeben, welches von wilden Bienen in Höhlungen des Eukalyptus-Baumes gesammelt wird. Wir haben eine Probe dieses mysteriösen Produktes untersucht und zögern keinen Augenblick offen zu bekennen, daß dasselbe lediglich eine mechanische Mischung von Eukalyptusöl und gewöhnlichem Honig ist... Es ist uns nicht möglich gewesen zu erforschen, was das ursprünglich als Eukalyptus-Honig angesehene Produkt war, aber hinsichtlich derjenigen Sorte, welche in Sidney produziert und für Eukalyptus-Honig ausgegeben wird, kann kein Zweifel sein bezüglich seiner Herkunft und Bereitung. Wir fürchten, daß der gelehrte Dr. Thos. Caraman einem wohl überlegten Geschäftsschwindel zum Opfer gefallen ist."

Referent dieses hat sich in der Angelegenheit an den bekannten Eukalyptologen Baron Ferdinand von Müller in Melbourne gewandt und wird nach Einlauf der Antwort über den wahren Sachverhalt Bericht erstatten. (Austr. Journ. of Pharm., durch Amer. Journ. of Pharm. No. 5, May 1889, Vol. 61.)

Über Arsenvergiftung durch grüne Lichter bringt die "Medical Press and Circular" Mitteilungen. Am letzten Weihnachtsfeste erkrankte eine große Zahl von Kindern, welche um einen brennenden Christbaum versammelt waren, trotzdem sie sich keineswegs durch Efswaren den Magen verdorben hatten. Die Untersuchung ergab, daß die grünen Christbaumlichter mit Scheele'schem Grün, die roten dagegen mit Zinnober gefärbt waren. (Therap. Gaz. No. 4, 15. April 1889.)

Die physiologische Wirkung von Senecio canicida, einer Komposite Mexikos, studierte Debière. Das wirksame Prinzip ist in größerer Menge in der Wurzel als in den Blättern enthalten. Drei Vergiftungsstadien wurden bei Anwendung der Droge beobachtet: 1. eine Periode der Erregung, 2. der Ruhe und 3. eine Krampfperiode. Die Temperatur steigt und bleibt hoch, bis der Tod des Tieres eintritt durch Respirations-

paralyse. Die Pupille des Auges erweitert sich, das Blut wird schwarz

und flüssig.

Das Gift der Senecio canicida ruft ferner tetanische Symptome hervor, ähnlich denen des Strychnins; es unterscheidet sich von letzterem jedoch dadurch, daß es die Reflexerregbarkeit herabsetzt. (Therap. Gaz. No. 4, 15. April 1889.)

Einen schweren Fall von Malaria heilte Correa de Carvalho in Extremoz (Portugal) durch hypodermatische Chinin-Injektionen. Das innerlich angewandte Chinin — sowohl in Form von Kapseln wie Pillen — brachte Unterleibsbeschwerden hervor, so daß Correa zu Injektionen seine Zuflucht nehmen mußte. Er injizierte anfänglich 4, dann 5 dg neutrales Chininhydrochlorat. Die Lösung war bereitet aus 1 g Chinin muriat., 1 Tropfen Salzsäure und 2 g destilliertem Wasser. Diese Lösung verwendete C. warm, und zwar spritzte er dieselbe unter die Haut des Vorderarmes. (Brit. Med. Journ. March 16, 1889, durch Therap. Gaz. No. 4, 15. April 1889.)

Über die therapeutische Verwendung des Schwefelkohlenstoffes wurden im Purissima-Hospital zu Santiago (Chili) Versuche angestellt und gefunden, daß derselbe innerlich gegen Diarrhöe, Typhus, Diphtherie und andere Krankheiten, in welchen Mikroorganismen eine Rolle spielen, mit Erfolg angewendet werden kann. Die Fälle, in welchen CS<sub>2</sub> Verwendung fand, waren chronische und akute Dysenterie, atonische Dyspepsie, typhoides Fieber, sowie Unterleibsgeschwüre. Die Dosis bestand aus 60 g einer gesättigten Lösung von CS<sub>2</sub> in Wasser und wurde mit einer Tasse Milch oder mit etwas Syrup verabreicht, ½ Stunde vor dem Essen. Schmerzen und Stuhlzwang ließen schnell nach. In dem typhoiden Falle bekam ein Kind von 10 Jahren, welches schwer krank war, Klystiere mit je 2 g Schwefelkohlenstoff bei gleichzeitiger innerlicher Anwendung von Jodkalium und Kairin. Das Kind genas vollständig wieder. (Revista Médica de Chile, durch Therap. Gaz. No. 5, 15. Mai 1889.)

Reaktion für Antipyrin. Die bekannte Reaktion zwischen salpetriger Säure und Antipyrin verwertete Stark zur Feststellung einer Identitätsreaktion des letzteren. Man löst eine kleine Quantität (0,1 g) Kaliumnitrit in etwas Wasser und fügt einen Überschufs konzentrierter Schwefelsäure, dann die Antipyrinlösung hinzu. Es tritt sofort eine grüne Farbenreaktion ein. Die Reaktion ist, wie Stark angibt, sehr empfindlich und charakteristisch für Antipyrin. (Pharm. Journ. and Transact. May 25, 1889, No. 987.)

. Als neues Verfälschungsmittel des gepulverten arabischen Gummis fand J. H. Wilson Reisstärke, welche zu 15 Proz. dem Gummi beigemengt war. (Pharm. Journ. and Transact. June 1, 1889, No. 988.)

Über die Akkumulation des Kaliumbromides im Organismus liegen beachtenswerte Mitteilungen vor. Doyon macht auf diese bis jetzt übersehene Thatsache aufmerksam und berichtet, daß von 1 g Kaliumbromid, welches ein größerer Hund bekam, der größere Teil binnen 24 bis 36 Stunden abgeschieden wurde; aber vom zurückbleibenden Anteil konnten im Speichel und Harne noch nach einem Monat Spuren nachgewiesen werden. — Bei fortdauernder Anwendung von Bromkalium kann durch die Akkumulation desselben der Patient sehr gefährdet werden. Dr. Andry hat den tödlichen Ausgang einer solchen Bromkaliumakkumulation beobachtet an einem 12 Jahre alten Kinde, welches ein Jahr lang täglich 3 bis 6 g Bromkalium einnahm. Die Untersuchung der Leiche

ergab, daß das Gehirn 1,8 g, die Leber 0,66 g Kaliumbromid enthielt. Aus diesem Befund zog Andry den Schluß, daß die Akkumulation des Bromkaliums sich besonders im Centralnervensystem und in der Leber vollziehe. (Lyon Médical March 31, 1889, durch Therap. Gaz. May 15, 1889, No. 5.)

L. R.

#### C. Bücherschau.

Handbuch der praktischen Pharmacie, von Prof. Dr. Beckurts und Apotheker Dr. Hirsch. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1889.

Dieses schöne Lieferungswerk, über dessen Fortschreiten während des Erscheinens an dieser Stelle wiederholt berichtet worden ist, liegt jetzt abgeschlossen in zwei stattlichen Großoktavbänden vor uns, deren jeder über 700 Seiten umfaßt. Man kann ohne Bedenken sagen, daßs dasselbe neben der "Realencyklopädie der gesamten Pharmacie" die erfreulichste Erscheinung auf dem Gebiete der litterarischen pharmaceutischen Produktion der jüngsten Jahre darstellt. Die Vereinigung des in langjähriger Praxis ergrauten Apothekers mit dem jungen und erfolgreichen Docenten pharmaceutischer Wissenschaft hat gute Früchte gezeitigt. Hier auf jedem Blatt die Spuren gründlichster Erfahrung in der Ausübung des pharmaceutischen Berufes, dort auf jeder Seite der Beweis genauester Kenntnis des heutigen Standes der Wissenschaft, überall die Zeichen der umfassendsten Bekanntschaft mit der gesamten Fachlitteratur! Eine hohe Achtung aber vor der Energie und Ausdauer Fachlitteratur! Eine hohe Achtung aber vor der Energie und Ausdauer erschwerenden Umstande ihrer bedeutenden räumlichen Entfernung von einander zum Trotze die Lieferungen von der ersten bis zur letzten in

flottem Tempo sich folgten.

Uberblickt man jetzt, nachdem ein Urteil über das Ganze möglich geworden, den Wert und die Bedeutung des Geschaffenen, so muß man zwei Teile scharf unterscheiden. In deren erstem, welcher sich mit den für den Apothekenbetrieb allgemein wichtigen Erfordernissen befaßt, wird die bisher überhaupt noch in keinem Werke vorhanden gewesene Gelegenheit geboten, sich über die Aufgaben der modernen Pharmacie. über die Apotheke und ihre Einrichtungen, über die pharmaceutischchemischen und physikalischen Operationen, sowie über pharmaceutische Buchführung im allgemeinen wie im einzelnen erschöpfend zu unterrichten, ohne irgendwo auf jenen Ton zu stoßen, welcher in manchen Büchern den Schein erweckt, als ob ein Anfänger im pharmaceutischen Wissen belehrt werden solle. Hier spricht der Pharmaceut zum Pharmaceuten, ein Bild entrollend von all dem, woraus seine Thätigkeit sich zusammensetzt, hunderte von Winken erteilend, wie derselben der Erfolg in jedem besonderen Falle gesichert werden könne. Und wer könnte in solchen Dingen nicht noch lernen? Bilden nicht die Mitteilungen über Identitätsbestimmungen, Prüfung und Untersuchung der Arzeneimittel auf chemischem und physikalischem Wege, welche wir hier in einigen mustergültigen Kapiteln von allgemeinen Gesichtspunkten aus behandelt finden, den Hauptinhalt unserer fachwissenschaftlichen Zeitschriften? Bestimmung von Schmelz- und Siedepunkt, die Handhabung der Polarisationsapparate sind sie uns allen schon so geläufig geworden, dass man nicht freudig die Gelegenheit ergreifen möchte, an der Hand von Männern, welche auf diesem Gebiete heimisch sind, sich gleichfalls näher darin umzusehen?

Was so für das allgemeine Fachwissen in dem kleineren ersten Teile geboten wird, das leistet der umfangreichere zweite für die einzelnen in den Apotheken gebräuchlichen Waren und Arzeneimittel, dieselben beschreibend nach Vorkommen, Gewinnung, Darstellung, Erkennung und Prüfung. Die meisterhaft beherrschte Kunst des Verfassers, in solchen Dingen mit wenig Worten viel und vor allem alles Nötige zu sagen, ist so bekannt, daß es Eulen nach Athen tragen hieße, wollte man hierüber noch reden. Dessenungeachtet würde man vielleicht sagen können, solche Dinge, wie die eben genannten, finde man auch in einem Pharmakopöe - Kommentare, wenn — sich die Verfasser auf den Rahmen der deutschen oder irgend einer anderen Pharmakopöe bei der Auswahl des Aufzunehmenden beschränkt hätten. Sie haben jedoch im Gegenteil, der Gesamtaufgabe eines Handbuches der praktischen Pharmacie sich erinnernd, alles berücksichtigt, was in der Praxis vorkommt, Älteres wie Neuestes, wenn nur angenommen werden durfte, dass der Fall des Sichratsholenmüssens bezüglich eines Mittels vorkommen könne. So sind über 1700 einzelne Artikel zur Aufnahme gelangt und bei einer sehr großen Zahl derselben die Angaben der wichtigsten Landespharmakopöen darüber, teilweise in der bequemen Form kleiner Tabellen wiedergegeben worden. Da der Gesammtstoff dieses zweiten Teiles an Hand der bei uns üblichen lateinischen Nomenclatur alphabetisch angeordnet ist, so würde es schwer sein, bei einer auf einem Rezept oder sonstwie vorkommenden englischen, französischen, spanischen, italienischen oder rumänischen Bezeichnungsweise zu erfahren, um welches der in dem Handbuche aufgenommenen Mittel es sich handle, wenn auch nicht hier wieder die Verfasser selbst das Richtige gethan und außer dem lateinischen noch ein besonderes Register beigegeben hätten, welches neben der deutschen alle jene Nomenclaturen umfaßt. Nicht minder zeugen die angehängten 34 Tabellen über spez. Gewichte und Löslichkeitsverhältnisse von dem Streben, keine billige Erwartung unerfüllt zu lassen. Möge das auch von dem Verleger vorzüglich ausgestattete Werk sich recht viele Dr. Vulpius. Freunde erwerben.

Mitteilungen aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen, von A. Hilger. I. Heft, 180 Seiten groß Oktav, Preis 3 Mark; II. Heft, 310 Seiten. München 1889, M. Rieger'sche Universitätsbuchhandlung. Der Herr Herausgeber hat sich veranlaßt gesehen, eine Anzahl der in dem unter seiner Leitung stehenden pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie in den letzten Jahren zum Abschlusse gekommenen Arbeiten zu veröffentlichen. Die "Mitteilungen" sollen 3 Hefte umfassen, zwei derselben liegen bereits vor. Das 1. Heft schließt die Arbeiten anf dem Gebiete der chemischen Geologie, Agrikulturchemie und Bodenkunde ein; das 2. Heft bringt Mitteilungen aus der forensischen Chemie, analytischen Chemie, Pflanzenchemie, sowie Chemie der Nahrungs – und Genußmittel; das 3. Heft wird, dem Vorworte zufolge, ausschließlich einem Berichte über die Thätigkeit der königlichen Untersuchungsanstalt, welche mit dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium verbunden ist, seit deren Gründung gewidmet sein.

Der pharmaceutischen Welt ist bekannt, wie viele hochinteressante Mitteilungen bereits aus dem Erlanger Institut hervorgegangen sind; es dürfte kaum nötig sein, den neuen Veröffentlichungen eine besondere Empfehlung mit auf den Weg zu geben, wir behalten uns aber vor, über einige der im 2. Hefte enthaltenen Arbeiten an anderer Stelle des Archivs näher zu berichten.

G. Hofmann.

### Binden u. Verbandstoffe.

Specialität:

### Binden:

geschnitten und gewickelt mittelst uns **patentirter Maschine**, D. R. P. 38455 u. 40015. Das Beste. Sauberste und Billigste, was in Binden existirt.

# Fr. Feldtmann & Co.,

Dammthorstrasse 12,

Hamburg I.

Commissionslager in Berlin: Fürst Bismarck-Apotheke,

Berlin SO. 36,

Wrangelstrasse 52,

Ecke Oppelnerstr. 38, nahe d.Köpenicker-u.Schlesische Str.

# Blechbüchsen!

Flaschen, Dosen, Kasten, weiss oder bedruckt, Placate und Irrigatoren etc.

Exacte Ausführung. Billigste Preise.

Deutsche Blechemaballgen-Fabrik

Herm. Rothes,

Luckenwalde b. Berlin.

Silberputz, 100 kg 12—15 Mk., fein schlamm. Mehl, unschädlich, offer. Bruck's Gruben-Comtoir, Berlin SW.

Den Ladencassirer ersetzt meine pat. Control-Ladenkasse. Wittholz, Berlin, Friedenstr. 100. Schon viele an Apotheken geliefert.

### = Krebse =

à Schock von 2 bis 16 Mark, liefert streng reell die Krebs-Mästerei Ludw. Freyhoff, Schwedt a. 0.

### M. Baum,

Weinproducent, Ober-Ingelheim a. Rhein,

hält seine selbstgekelterten Rothund Weissweine, unter Garantie für rein, angelegentlichst empfohlen. Probesendungen stehen in Kisten von 12 Flaschen oder in Gebinden von 25 Litern an zu Diensten.

Die Weine obiger Firma kann ich den Herren Collegen aufs

Wärmste empfehlen. Ober-Ingelheim.

R. Münch, Apotheker.

# S. Engel, Posen

Seifen- und Parfümerie-Fabrik

Specialität:

### Medizinische Seifen.

Beste und billigste Bezugsquelle.

Den Herren

### Apothekern und Drogisten

empfehle ich Schachteln zu Pomade, Salbe, Pillen, Safran etc. von Fichten- oder Laubholz, ebenso Pressbeutel, Press- und Colirstoffe, Press- u. Colirtücher, Hand-, Wisch-, Putz- u. Scheuertücher, auch gutes, starkes, weisses Filtrirpapier zu zeitgemäss billigen Preisen. Mit Preiscourant stehe ich gern zu Diensten.

Eisersdorf bei Glatz,

Pr. Schlesien, im Juni 1889.

J. Hanel.

# Flüssige Gold- u. Silberfarben,

leicht streichbar, nicht harzend, auf jedem Gegenstand haftbar, sowie vurch Ueberstreichen mit hellem englischem Wagenlack wetterfest, ersendet das Flacon zum Preise von 2,50 Mk. und 5 Mk.

Josef Tischler,

Kgl. Bad Oeynhausen intes 764

Süddeutsche Briefman

### Bach & Riedel,

BERLIN S., Alexandrinenstr. 57.

#### Emaille schmelzerei u. Schriftmalerei. FABRIK und LAGER

pharmaceut., chemischer, physikalischer Apparate, Geräthschaften u. Gefässe.

Vollständige Einrichtungen für Apotheken u. Laboratorien. Ergänzung einzelner Standgefässe nach Muster.

Medicinglas in sauberer Arbeit.

Reelle Bedienung. - Solide Preise.

6

Extr. Filicis Ph. G. II. Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders, Blankenburg a/Harz. [11]

Dr. Knorr's

in jeder beliebigen Quantität offerirt billigst

J. E. Metzel, Frankfurt a. M.

# Signir-Apparat

von Pharmaceut J. Pospišil, Stefanau bei Olmütz.

unbezahlbar zum vorschriftsmässig. Signiren der Standgefässe u. Kasten genau nach Vorschrift der Pharm. Germ. in weisser, rother u. schwarz. Schrift. - Muster gratis u franco.

### Wo herrscht Keuchhusten?

Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert Dr. Schmidt-Achert. Anotheker

in Edenkoben.

[3] Einwickelpapiere, eleg. Farben, 5 Ko. frei 165.

Oberwesel a. Rh. Fr. Reusch. Rhein- und Moselweine. eigenes Wachstum.

Ich suche Abnehmer von Lungenkraut, Bilsenkraut, Stechapfelkraut, Waldmeister, Kalmuswurzel, auch von anderen Vegetabilien. Barszczowice.

M. Ehrenpreis.

# Thermo-Alcoholometer, geaicht,

nach Vorschrift

der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission,

aus Jenaer Normalglas gefertigt.

- 1. Thermo-Alcoholometer nach Gewichtsprocenten, 10-67 in ½ Grad getheilt. . . . . . à Stück M. 9,50
- 2. Dieselben von 65-100 in 1/5 Grad getheilt à empfiehlt

uber

Archivs

# ARCHIV DER PHARMACIE.

### Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XVI. Jahrgang, Bd. 227, Hft. 16. (3. Reihe, Bd. 27, Hft. 16.)

#### Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin. Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

#### Inhalt:

| A. Originalm  | nitteilungen.   | Seite |  |  |  |  |  |
|---|---|-------|--|--|--|--|--|
| F. A. Flückiger, Bestimmung des<br>Dr. Berendes, Pharmacie bei den a<br>E. Reichardt, Kleine Mitteilungen       | alten Kulturvölkern (Fortsetzung).  | 733   |  |  |  |  |  |
| B. Monatsbericht.   |   |       |  |  |  |  |  |
| Seite   |   | Seite |  |  |  |  |  |
| R. Ottou. J. Tröger, Synthese von Ketonsäuren   | Arm. Gautier u. L. Hallo-<br>peau, Untersuchungen über<br>einige neue Metallsulfide<br>Adolphe Carnot, Die Tren-<br>nung von Kobalt und Nickel        | 760   |  |  |  |  |  |
| Th. König und O. von der  | nach Oxydation in ammoniak.   |       |  |  |  |  |  |
| Pfordten, Titan755  | Lösung  | 760   |  |  |  |  |  |
| H. Schiff, Uber Phloroglucingerbsäure   | P. Cazeneuve, Umwandlung<br>des Nitrokampfers in Nitroso-<br>kampfer<br>Berthelot, Über d. Ursprung<br>der Bronze und das Scepter                     | 761   |  |  |  |  |  |
| Toluole und Benzoesäuren 756  | des ägypt. Königs Pepi I.   | 761   |  |  |  |  |  |
| L. van Itallie, Makassaröl757   | Maximaldosen einiger neueren  |       |  |  |  |  |  |
| Wefers Bettink, Verfälsch. von Cremor Tartari   | mehr oder weniger toxisch<br>wirkenden Arzeneimittel<br>Ph. Barbier u. J. Hilt, Unter-<br>suchungen über das im ameri-<br>kanischen Terpentinöl (von  | 762   |  |  |  |  |  |
| Fliegen   | Pinus australis) vorkommende  |       |  |  |  |  |  |
| säure   | Australen   |       |  |  |  |  |  |
| nassem Wege dargestellten<br>Oxydverbind, des Mangans, 759  | moniensyrup   | 763   |  |  |  |  |  |
| Paul Sabatier, Über die Umwandlungsgeschwindigkeit d. Metaphosphorsäure b. Gegenwart von Säuren u. Alkalien 759 | Joulie, Behandl. d. Weinreben.<br>A. Münz, Über das fruchtbar<br>machende Wasser des Nils.<br>V. Marcano; Alkoholische<br>Gärung des Zuckerrohrsaftes | 763   |  |  |  |  |  |

| Seite   | Seite  |
|---|--|
| J.Regnauld, Über das anstatt<br>Chloroform als Anästheticum<br>Verwend, findende Methylen-<br>chlorid                             | L. A. Adrian, Über die Anwendung von Kälte zur Darstellung pharmaceutischer Extrakte |
| C. Büch   | erschau. Seite   |
| Die chemische und mikroskopisch-ba<br>Wassers zum Gebrauch für Che<br>Pharmaceuten, Fabrikanten und<br>Tiemann und Dr. A. Gärtner | miker, Ärzte, Medizinalbeamte,   |

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2-3 Bogen, 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 M.

Alle Beiträge für das "Archiv" sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12. Zimmerstraße No. 3/4, einzusenden.

### Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tansend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des "Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

### Bach & Riedel,

BERLIN S., Alexandrinenstr. 57.

Emaille schmelzerei u. Schriftmalerei. FABRIK und LAGER

pharmaceut., chemischer, physikalischer Apparate, Geräthschaften u. Gefässe.

Vollständige Einrichtungen für Apotheken u. Laboratorien.

Ergänzung einzelner Standgefässe nach Muster. Medicinglas in sauberer Arbeit.

Reelle Bedienung. - Solide Preise.

# von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämtlicher Gefäße u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

#### Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäße.

zialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

# ARCHIV DER PHARMACIE.

27. Band, 16. Heft.

## A. Originalmitteilungen.

## Bestimmung des Morphingehaltes des Opiums.

Von F. A. Flückiger.

3,483 g Opium  $\bf B$ , bei  $100^{\circ}$  getrocknet, wurden mit 9 g gepulvertem, geglühtem Bimsstein gemischt, das Pulver in eine Papierhülse eingefüllt und in dem im Archiv d. Pharm. 227 (1889), p. 163, abgebildeten Apparate mit offizinellem Chloroform erschöpft. Nach der Verdunstung des letzteren blieben 0,661 g = 18,9 Proz. bei  $100^{\circ}$  getrockneten, schmierigen, dunkelbraunen Rückstandes übrig, in welchem ungefärbte, strahlige Krystallgruppen zu erkennen waren.

8 g des gleichen Opiumpulvers wurden ziemlich stark in ein glattes Filtrum von 10 cm Durchmesser gedrückt und nach und nach im bedeckten Trichter mit 30 ccm Chloroform übergossen, dessen Abfluß durch häufiges Klopfen nur wenig beschleunigt werden konnte; der nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibende Rückstand betrug nicht mehr als 6,6 Proz. des Opiumpulvers. Als dieser Versuch wiederholt in der Weise ausgeführt wurde, daß man das Opium weniger dicht in das Filtrum einfüllte, wurden 10,15, 10,27, 11,0, 11,5 und endlich durch lebhaftes Klopfen an den Trichter einmal sogar 14,2 Proz. Chloroformrückstand gewonnen.

Ein anderes, ebenso fein gepulvertes, gutes Opium, welches als G bezeichnet werden möge, lieferte durch einfaches Auswaschen auf dem Filtrum schon 18,8 Proz. Chloroformrückstand. Die Ausbeute an letzterem wird ohne Zweifel bei verschiedenen Opiumsorten sehr ungleich ausfallen.

Es ist nicht zu leugnen, daß selbst mit Hilfe der vortrefflichen Filtra von Schleicher & Schüll das Auswaschen des Opiums mit Chloroform leicht 1 bis 2 Stunden in Anspruch nehmen kann, ein Zeitaufwand, der zwar kaum in Betracht kommt, wenn man bedenkt, daß

dadurch nicht weniger als 10 bis 18 Proz. schädlicher Bestandteile beseitigt werden. Die Anwendung faltiger Filtra ist sehr zu empfehlen, nicht gerade weil das Chloroform viel leichter abfließt als durch ein glattes Filtrum, wohl aber läßt sich das Opium im ersteren Falle leichter vom Papier ablösen, namentlich wenn man zur rechten Zeit das Faltenfiltrum, worin das noch ein wenig feuchte Pulver steckt, auseinanderlegt. Es versteht sich, daß man auch das Opiumpulver in einem Kolben mit dem Chloroform anschütteln und dann auf das Filtrum geben kann. Trocknet man den Kolben vollständig, so kann er ja nachher das vom Chloroform befreite Opiumpulver wieder aufnehmen, sobald man das Chloroform aus letzterem verjagt hat.

Aber eine wirksamere Beschleunigung der Reinigung des Opiums erreicht man dadurch, daß das unter Klopfen in ein Faltenfiltrum von 12 cm Durchmesser gegebene Pulver zunächst mit einem Gemisch von 10 ccm Äther und 10 ccm Chloroform durchfeuchtet wird, worauf man schließlich noch 10 ccm Chloroform aufgießt; eine fernere Menge von 10 bis 20 ccm des letzteren würde wohl nur nützlich sein. Die Anwendung von 10 ccm Äther und 20 ccm Chloroform lieferte bei dem Opium B 11,6 Proz. Verdampfungsrückstand, also ziemlich gleichviel wie unter Benutzung von Chloroform allein; es ist demnach durchaus empfehlenswert, einen Teil des Chloroforms durch Äther zu ersetzen.

Das in dieser Art gereinigte Opium sieht erheblich besser aus als das ursprüngliche Pulver und wird nach dem Trocknen sehr rasch von Wasser durchdrungen. — Bei der Prüfung des Extractum opii ist die Behandlung mit Chloroform nicht vorteilhaft.

Erwärmt man den Rückstand, welcher vermittelst Chloroform und Äther (oder durch ersteres allein) erhalten wird, mit Wasser, so erhält man ein gelbliches, Lackmus schwach rötendes Filtrat, in welchem durch Jodsäure oder durch ein Gemisch von Kaliumferricyanid und Ferrichlorid kein Morphin nachzuweisen ist. Dagegen bewirkt Ammoniak in dem Filtrate eine reichliche Trübung von Narcotin. Jodwasser, Jod in Jodkalium, Gerbsäure, Jodkalium-Jodquecksilber zeigen die Gegenwart einer erheblichen Menge Alkaloid an, welches sich als Narkotin herausstellt, da es auch durch Natriumacetat gefällt wird.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Es ist Plugge's Verdienst, gezeigt zu haben, dafs das Narkotin aus seinen Salzlösungen durch Natriumacetat ausgefällt wird. Archiv d. Pharm. 225 (1887), p. 344.

Ferner erkennt man in der wässerigen Flüssigkeit Meconsäure. Der besagte schmierige ("Chloroform"-) Rückstand, welcher größtenteils aus Kautschuk und Wachs besteht,¹ ist nur schwierig mit Wasser zu erschöpfen. Nachdem dieses so gut als möglich erfolgt ist, nimmt Essigsäure noch Narkotin daraus auf, aber nicht mehr Meconsäure. Bisweilen, aber nicht immer, findet man auch wohl, daß der mit Essigsäure gewonnene Auszug eine zweifelhafte Spur Jod aus Jodsäure frei macht; es ist also wohl zuzugeben, daß Spuren von Morphin aus dem Opium in Chloroform übergehen können, aber ein Gegenversuch zeigt, wie unendlich wenig dieses sein muß. Man kann ja freilich nicht behaupten, daß die für gewöhnlich durchaus anzunehmende Unlöslichkeit des Morphins und seiner Salze im Chloroform oder im Äther eine ganz absolute sei.

Da die wässerigen Auszüge des Opiums Lackmuspapier röten, so fragt sich, wodurch diese saure Reaktion bedingt ist. Neben Meconsäure kann wohl nur Schwefelsäure in Betracht kommen;2 diese aber ist nicht etwa in freier Form vorhanden, denn die Lackmus rötenden Auszüge sind ohne Wirkung auf Tropäolin. Auch freie Meconsäure habe ich, wenigstens in einem Versuche,3 nicht nachzuweisen vermocht. doch wäre diese Beobachtung, namentlich auch in größerem Maßstabe, noch weiter zu verfolgen; möglich, dass sie nicht immer zutrifft. Die saure Reaktion der Opiumauszüge kann also vorzugsweise wohl nur herrühren von Salzen des Narkotins, denn dieses Alkaloid vermag nicht die Säuren zu neutralisieren, während z.B. Morphinsulfat keine Wirkung auf Lackmus äußert. Es kommen daher Meconat und Sulfat des Narkotins und vielleicht auch saures Meconat des Morphins in Betracht, und nun fragt sich, wie sich diese wenig gekannten Salze den Lösungsmitteln gegenüber verhalten. Wenig genau bekannt sind diese Salze, obwohl die ersteren noch von Dott ins Auge gefast worden sind. Nimmt man für die Meconsäure die Formel  $C_5H(OH)O_{2COOH}^{COOH}$ 

sind. Nimmt man für die Meconsäure die Formel  $C_5H(OH)O_2COOH$  an, so wird man je zwei Meconate zu berücksichtigen haben. Dott<sup>4</sup> hat nur das Sulfat des Narkotins,  $SO_4H_2(C_{22}H_{23}NO_7)_24OH_2$ , analysiert und die Schwierigkeiten bei der Darstellung der Meconate nicht überwunden.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> S. Flückiger, Pharmakognosie 1883, p. 167.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Vergl. Flückiger, Archiv d. Pharm. 223 (1885), p. 265.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Ebenda, p. 259.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Pharmaceutical Journal XIV (1884), p. 581.

Eine genaue Untersuchung der fraglichen Salze, so wünschenswert sie auch sein mag, war für meine nächsten Zwecke nicht geboten. Ich musste mich einstweilen damit begnügen, jene Salze wenigstens darzustellen. Übergießt man 1 Mol. Narkotin mit einer angemessenen Menge Wasser und 1 Mol. Meconsäure, oder 2 Mol. des ersteren auf 1 Mol. Säure, so erhält man einen Syrup, welcher in dem Wasser zu Boden sinkt. Schüttelt man die wässerige Lösung mit Chloroform, so hinterläßt dieses einen nach längerer Zeit erst krystallisierenden Rückstand, in welchem sich Meconsäure und Narkotin nachweisen lassen. Da dieser Rückstand in Chloroform löslich ist (übrigens ja auch schon mit dessen Hilfe erhalten wird), so kann er nur Meconat sein, denn die Meconsäure selbst ist in Chloroform unlöslich. Von den Versuchen zur Analyse der Narkotinmeconate mußte abgestanden werden, weil sie sich als Gemenge herausstellten; ob ihnen noch freies Narkotin beigemischt blieb oder nicht, ist hier gleichgiltig. Es kam bloß darauf an, zu beweisen, dass nicht nur das Narkotin, sondern auch seine Meconate sehr reichlich in Chloroform übergehen; dieses gilt auch für den oben erwähnten Syrup. Dampft man 1 Mol. Meconsäure mit Wasser und 1 oder 2 Mol. Narkotin ein, so erhält man jedenfalls eine in Chloroform sehr leicht lösliche Masse,

Ganz das Gleiche ist von den Sulfaten des Narkotins zu sagen. Man erhält immer ein Sulfat, das sich in Wasser langsam, in Chloroform auffallend reichlich, weniger in Weingeist und noch weniger in Äther löst. Ein zuverlässig reines Sulfat ließ sich nicht sofort erhalten; die Ergebnisse der Analysen stimmten weder für saures, noch für neutrales Salz. Es genügte zu beweisen, daß sie vom Chloroform mit größter Leichtigkeit aufgenommen werden. Sollte Narkotinsulfat im Opium vorhanden sein, so ist wohl zu vermuten, dass es das Salz mit 2 Mol. Narkotin sei. Ich stellte daher ein Sulfat in der Weise dar, daß ich verdünnte Schwefelsäure mit einem großen Überschusse von Narkotin in gelindester Wärme zusammenstellte und das in der Kälte bald in kleinen Nadeln anschießende Salz nach dem Trocknen mit Äther auswusch. Natürlich wird Lackmus durch dieses "neutrale" Sulfat stark gerötet; aber selbst wenn man noch vorsichtig Schwefelsäure dazu tropft, wird Tropäolin nicht verändert. Der wässerigen Lösung dieses Sulfates wird durch Chloroform das Narkotin entzogen.

Wenn man 1 oder 2 Mol. Morphin und 1 Mol. Meconsäure mit Wasser zusammenbringt, so bilden sich sehr bald Krystallgruppen;

die im ersteren Falle erhaltenen Nadeln röten Lackmuspapier sehr stark, aber das Meconat mit 2 Mol. Morphin ist neutral. Neutrales Morphinmeconat ist so wenig löslich in Chloroform, dass bei 200 erst 2553 Teile des letzteren 1 Teil des Salzes aufzunehmen vermögen, noch mehr Chloroform ist erforderlich, um saures Morphinmeconat in Lösung zu bringen. Praktisch gesprochen sind also die Meconate des Morphins in Chloroform nicht löslich.

Saures Morphinsulfat läßt sich nicht darstellen; ich habe auch gefunden, daß das in Chloroform ganz unlösliche neutrale Sulfat durch Zugabe von Schwefelsäure nicht löslich wird. Neutrales Morphinsulfat mit und ohne Krystallwasser finde ich in Chloroform unlöslich.

Die hier allein in Betracht kommenden Meconate und Sulfate verhalten sich also recht verschieden. Diejenigen des Morphins sind in Chloroform unlöslich, diejenigen des Narkotins sehr leicht löslich. Es leuchtet daher ein, daß es nützlich sein muß, das Opium vermittelst Chloroform von diesen letzteren Salzen zu befreien; früher¹ hatte ich zu diesem Zwecke Äther vorgeschlagen. Aber in diesem sind die betreffenden Narkotinsalze weit weniger löslich als in Chloroform. Dazu kommt nun noch, dass das freie Narkotin viel mehr als sein hundertfaches Gewicht Äther zur Lösung bedarf, aber schon von dem doppelten Gewichte Chloroform rasch aufgelöst wird.

Alles spricht dafür, daß im Opium das Morphin an Schwefelsäure gebunden als neutrales Sulfat vorhanden sei, 2 das Narkotin größtenteils in freiem Zustande, zum geringeren Teile in Form von Meconat; letzteres ist vermutlich eine der Ursachen der sauren Reaktion der Opiumauszüge. aber keineswegs die einzige; möglich, daß auch saures Morphinmeconat mitspielt.

Erschöpft man das Opium vollständig mit Chloroform, um das Narcotinmeconat zu beseitigen, und zieht das Opium nachher mit Wasser aus, so erhält man ein ziemlich stark Lackmus rötendes Filtrat, in welchem der größte Teil der Meconsäure enthalten ist; Ferrichlorid ruft in dem Filtrate eine sehr dunkle Rotfärbung hervor. Also ist doch wohl ein Teil der Meconsäure entweder in freier Form oder an Morphin, wenn nicht an Calcium und Magnesium, gebunden vorhanden. Hierüber sind noch weitere Forschungen zu wünschen.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Archiv d. Pharm. 223 (1885), p. 298, 475.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Archiv d. Pharm. 223 (1885), p. 265.

Sei dem wie ihm wolle, so muß es durchaus gerechtfertigt, oder vielmehr eigentlich geboten erscheinen, das der Prüfung auf Morphin zu unterwerfende Opium zuvor mittels Chloroform zu reinigen, was ohne technische Schwierigkeiten auszuführen ist, wenn man die Aufgabe richtig angreift, wie oben, Seite 722, gezeigt wurde.

Man kann an ein Verfahren zur Abscheidung des Morphins aus dem Opium die Forderung stellen, eine Genauigkeit zu gewähren, wie etwa bei der Bestimmung des Baryums in Form von Sulfat. Eine Opiumanalyse in diesem Sinne halte ich für ein Ding der Unmöglichkeit. Nach einer anderen Anschauung kann es namentlich für die Zwecke einer Pharmakopöe nur darauf ankommen, einen Weg ausfindig zu machen, welcher in möglichst einfacher und sauberer Weise den Gehalt der Droge an Morphin so ergibt, daß er unzweifelhaft in Wirklichkeit dem Ergebnisse der Analyse mindestens entspricht. Wenn man von den praktischen Medizinern hört, daß ihnen 2 Proz. auf oder ab im Morphingehalte des Opiums nicht Bedenken machen, so dürfen es die Pharmakopöen auch ruhig darauf ankommen lassen, ob das nach dem vorzuschreibenden Verfahren geprüfte Opium in Wirklichkeit noch 1/2 Proz. mehr Morphin enthält oder nicht.

Über die Ausführung einer solchen Opiumprüfung ist sehr viel geschrieben worden. Ich glaube bewiesen zu haben, daß sich nur Wasser allein zum Ausziehen des Opiums eignet und füge jetzt als weitere Bedingung bei: nach vorgängiger Behandlung mit Chloroform (und Äther). Ist dieses wieder aus dem Pulver beseitigt, so wird das letztere mit dem zehnfachen Gewichte Wasser geschüttelt und während 2 Stunden damit stehen gelassen. Bei der Leichtigkeit, mit welcher das durch Chloroform aufgeschlossene Opium vom Wasser durchdrungen wird, würde 1 Stunde namentlich dann genügen, wenn man öfter schüttelt. Will man genau arbeiten, so muss man bestimmen, wie viel die eben vorliegende Opiumsorte an das zehnfache Gewicht Wasser abgibt. Das oben erwähnte Opium B, welches nach dem Pulvern in einem geschlossenen Glase aufbewahrt worden war, gab an Wasser von 150 bis 200, womit es völlig erschöpft wurde, 57,6 Proz. ab und man darf wohl annehmen, dass der Rückstand, welchen mit Wasser erschöpftes Opium hinterläfst, bei 1000 getrocknet, durchschnittlich 40 bis 43 Proz. betragen wird. Jenes Opiumpulver B, zuerst im Wasserbade, nachher über Schwefelsäure getrocknet, verlor nur 1,96 Proz. Feuchtigkeit. Einmal bis zu diesem Grade oder vollständig ausgetrocknet, ist das

Opiumpulver wenig geneigt, Feuchtigkeit anzuziehen, obwohl es sich ballt. So zeigten z. B. 2,8685 g des Opiumpulvers B, welche im Juli in einer offenen Schale 14 Tage in einem kühlen Zimmer stehen blieben, die Gewichte: 2,8680, 2,8270, 2,850, 2,8680. Immerhin empfiehlt es sich, das auf seinen Morphingehalt zu untersuchende Opium, wenn auch nur kurze Zeit, bei Wasserbadtemperatur zu trocknen; denn durch Feuchtigkeit wird es für das Chloroform weniger zugänglich.

Nachdem die Wasserauflösung des Opiums hergestellt ist, so wird man nicht anders verfahren können, als einen bestimmten Teil davon, z. B. die Hälfte des aufgegossenen Wassers, zur Analyse zu verwenden. Das Opium B hatte an Wasser 57,6 Proz. abgegeben; nahm man 8 g davon mit 80 g Wasser in Untersuchung, so sind von ersterem 4,60 g in Lösung gegangen. Also sind 42,3 g abzufiltrieren, um der Hälfte des Opiums zu entsprechen; Pharmacopoea Germanica hat statt dieser Zahl bis jetzt 42,5 g vorgeschrieben.

Aus der wässerigen Lösung, welche im Falle der Anwendung von Chloroform weniger dunkel gefärbt ist, kann man das Morphin mit Ammoniak ausfällen, aber zugleich scheiden sich braune Flocken aus. welche ich im Archiv d. Pharm. 223 (1885), p. 260, als einen "rätselhaften Niederschlag" bezeichnet habe. Keine Rede davon, dass dieser Niederschlag Narkotin ist; versetzt man einen wässerigen Auszug des Opiums, sei es mittels Chloroform von Narkotin gereinigt oder nicht, mit wenig Ammoniak, filtriert sogleich den Niederschlag ab und trocknet ihn, so erhält man eine schmierige Masse, welche in Chloroform unlöslich ist, also unmöglich Narkotin sein kann. Es beruht auf einem Mißsverständnis, wenn Dieterich in seinen "Helfenberger Annalen", 1886, p. 44, annimmt, mein rätselhafter Niederschlag bestehe einfach aus Narkotin und sogar aus Krystallen. Der fragliche Niederschlag ist amorph und ich muss ihn leider heute noch als rätselhaft bezeichnen. Nun hatte schon Prollius 1 bemerkt, dass man durch Weingeist diese Verunreinigung des durch Ammoniak ausgeschiedenen Morphins verhindern kann. Hier stehen wir freilich vor einer Klippe. Gibt man einfach Ammoniak (mit oder ohne Äther, denn dieser vermag nichts über den "rätselhaften Niederschlag") zu, so erhält man ein sehr unreines Morphin, welches man schliefslich durch Umkrystallisieren reinigen müßte. Ein solches Verfahren ist unzweckmäßig, weil Umkrystallisieren

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vergl. Archiv d. Pharm. 223 (1885), p. 269.

kleiner Mengen unvermeidlich Verlust bringt und Zeit kostet. Besser ist es, von vornherein das Auftreten des fraglichen Niederschlages durch Zugabe von Weingeist zu verhindern; dann aber begeht man den Fehler, durch den Weingeist Morphin in Lösung zu behalten, also zu wenig auf die Wage zu bekommen. Wie viel Morphin auf diese Weise verloren geht, hängt mamentlich von der Menge des zugesetzten Weingeistes ab; je weniger des letzteren, desto geringer wird der Verlust sein, je mehr Weingeist man anwendet, desto reiner und schöner fällt das Morphin aus. Legt man 8 g Opium zu Grunde und nimmt 42.5 g Filtrat, so kommt man nicht mit weniger als 7.5 ccm Weingeist (0.830 spez. Gewicht) aus. Setzt man dazu 1 ccm Ammoniak (0,960), so beginnt nach kräftigem Umschütteln das Morphin auszukrystallisieren, am schönsten, wenn man noch 15 ccm Äther zugesetzt hatte. Dann schiefst das Alkaloid an der Trennungsfläche der Flüssigkeitsschichten an und sinkt allmählich zu Boden, wenn die Krystalle größer werden.

Außerdem hat der Äther auch noch den Zweck, Narkotin aufzunehmen. Nach dem, was oben über die Leistung des Chloroforms gesagt wurde, kann nicht viel Narkotin mehr vorhanden sein, jedoch ist zu bedenken, daß die Reinigung des Opiums vermittelst Chloroform (mit oder ohne Zusatz von Ather) eine Arbeit ist, welche der Natur der Sache nach nicht immer genau gleichen Erfolg haben kann. Wer vortreffliches Filtrierpapier anwendet und durch fleißiges Klopfen das Chloroform unterstützt, wird nahezu alles Narkotin und Narkotinmeconat beseitigen. Ist dieses nicht vollständig der Fall, so hilft nunmehr der Zusatz von 15 ccm Äther nach.

Mit vollem Rechte hat Dieterich<sup>1</sup> die Thatsache beleuchtet, daß das Schütteln in hohem Grade die Abscheidung des Morphins beschleunigt. Ein bestimmtes Maß des Schüttelns etwa in der Pharmakopöe vorzuschreiben, ist nicht möglich; man hat daher umgekehrt versucht, ob es sich vermeiden ließe. Wenn man mit 42,5 g des Opiumauszuges 7,5 ccm Weingeist, 15 ccm Äther und 1 ccm Ammoniak kräftig schüttelt, so beginnt die Morphinausscheidung bald, ist aber bei ruhigem Stehen nach einem Tage kaum beendigt. Also auch hier wieder eine Klippe, welche kein Scharfsinn beseitigen, sondern nur einigermaßen umgehen kann. Läßt man die Mischung unter öfterem Schütteln wäh-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Helfenberger Annalen 1886, p. 39.

rend 6 Stunden im verschlossenen Glase, so krystallisiert das Morphin nahezu vollständig aus. Je öfter man schüttelt, desto vollständiger, je weniger man schüttelt, desto schöner; man kann also nur einen Mittelweg einschlagen, der sich mit voller Bestimmtheit nicht vorschreiben läßt. Wer zählt die Häufigkeit, wer die Heftigkeit der Stöße, die man (ohne Schüttelmaschine) der Mischung angedeihen läßt!

Es ist zuzugeben, daß das Morphin, welches in einer Flüssigkeit verweilt, worin Ammoniumsulfat und Ammoniummeconat vorhanden sind, schließlich das Ammoniak wieder verdrängen und in Lösung gehen wird,<sup>2</sup> doch erfolgt dieses nur in der Wärme rasch.

Ferner ist bekannt genug, daß nach der Abscheidung des Morphins auch Calciummeconat und Calciumsulfat sich abzusetzen beginnen.<sup>3</sup> Dieses tritt zwar nur langsam ein und die sehr feinpulverigen Calciumsalze setzen sich als dichter Schlamm ziemlich fest an den Boden des Kolbens. Es gelingt nicht übel, den Zeitpunkt zu treffen, wo man eben noch das Morphin ohne die Calciumsalze sammeln kann. Will man sich diese vom Leibe halten, so empfiehlt es sich, in den 80 ccm Wasser, womit man das Opiumpulver schüttelt, 0,2 g Ammoniumoxalat aufzulösen. Die saure Reaktion des Opiumauszuges ist nicht mächtig genug, um die Bildung von Calciumoxalat zu hindern; es setzt sich allmählich ab und bleibt dann auf dem Filtrum zurück.

Leider ist es nicht möglich, genau den Zeitpunkt zu erkennen, in welchem die Abscheidung des Morphins beendigt ist; es wird also wesentlich Sache der Übereinkunft sein, sich darüber zu verständigen, wann es auf das Filtrum zu bringen ist. Man holt es aus einer Mutterlauge heraus, in welcher noch der größte Teil der Meconsäure nebst Schwefelsäure, nunmehr wohl vorwiegend an Ammoniak gebunden, stecken. Außerdem ist die Flüssigkeit durch Stoffe gefärbt, welche sich unserer Kenntnis bis jetzt noch entziehen. Dampft man jene Mutterlauge im Wasserbade ein, so verliert sie Ammoniak, nimmt wenigstens saure Reaktion an und gibt auf Zusatz von Ammoniak einen sehr reichlichen Niederschlag (den oben, S. 727, erwähnten rätselhaften Niederschlag), der in Weingeist löslich ist.

Dem Morphin haften daher noch Unreinigkeiten an, deren Beseitigung nach den bisherigen Vorschriften z. B. durch sehr verdünnten

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Vergl. Schmitt, Archiv d. Pharm. 223, p. 293.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Archiv d. Pharm. 223, p. 268.

Weingeist und durch Äther angestrebt wurde. Wenn man das Opium mit Hilfe von Chloroform vorbereitet, so scheint es mir kaum nötig, das auf dem Filtrum gesammelte Morphin noch zu reinigen. Man kann sich, wie mir scheint, damit begnügen, das zunächst noch im Kölbehen liegende Alkaloid mit ein wenig Wasser auf das Filtrum zu spülen, worauf man das Kölbehen gut trocknet und das Gewicht des daran fester haftenden Morphins bestimmt, zu welchem Zwecke man von vornherein das Gewicht des Kolbens auf diesem selbst bemerkt hatte. Es ist vorgeschlagen worden, zum Auswaschen des Morphins unter anderem Wasser zu verwenden, welches man zuvor mit diesem Alkaloid selbst gesättigt hat, eine Subtilität, gegen welche nichts einzuwenden ist. Sie kostet jedenfalls nicht viel, denn zur Auflösung von 1 Teil Morphin sind nahezu 5000 Teile Wasser erforderlich.

Die Hauptmenge des Morphins sammelt man am besten in einem doppelten faltigen Filtrum; die Mutterlauge zieht sich leicht sehr vollständig in die beträchtliche Papiermasse hinein. Nach gehörigem Trocknen lässt sich das Morphin gut vom Filtrum wegnehmen und in das Kölbehen bringen, so daß man in diesem schließlich die Gesamtmenge des Morphins vollständig trocknet. Weniger genau ist es doch wohl, das letztere, sei es in dieser, sei es in jener Weise, auf dem Filtrum zu wägen.

Von mehreren Seiten ist die frühere Annahme berichtigt worden, daß das Morphin bei 1000 noch Krystallwasser festhalte; bei dieser Temperatur bleibt es schließlich wasserfrei zurück.

Völlig reines Morphin auf den ersten Schlag quantitativ abzuscheiden, gelingt in keiner Weise; es kommt aber doch darauf an, sich davon zu überzeugen, daß es — wir wollen sagen — genügend rein, namentlich frei von Narkotin ist. Zu diesem Zwecke habe ich Kalkwasser in Vorschlag gebracht.<sup>2</sup> 70 Teile bei 15°0 gesättigten Kalkwassers vermögen, wie ich finde, allerdings nicht sehr rasch, 1 Teil Morphin aufzunehmen, während das Narkotin in Kalkwasser so gut wie unlöslich ist. Aus dem mit Chloroform gereinigten Opium gewonnenes Morphin gibt mit dem hundertfachen Gewicht Kalkwasser

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Die Angaben über die Löslichkeit des Morphins in Wasser gehen sehr weit auseinander. Plugge, Archiv d. Pharm. 225 (1887), p. 51, gibt 960 an; Chastaing (in Beilstein's Organ. Chemie, 2. Aufl., p. 550) 10 000 bei 10 ound 2503 bei 40 o.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Archiv d. Pharm, 223, p. 264.

eine klare, schwach gelbliche Lösung, welche sich nur sehr langsam dunkel färbt. Dass diese Auflösung gelblich aussieht, zeigt, dass das Morphin freilich nicht vollständig rein war. Der Grad der Färbung bekundet die größere oder geringere Reinheit; je mehr Weingeist man dem wässerigen Auszuge des Opiums zugesetzt hatte, desto reiner fällt das Morphin heraus, freilich vermindert um diejenige Menge, welche der vorhandene Alkohol, ungeachtet starker Verdünnung, in Auflösung zu behalten vermochte. Der Gedanke, diese Menge ein für allemal festzusetzen, liegt nahe genug; ich gestehe, daß ich hier einen solchen Korrektions-Koefficienten lieber misse.

Die in den vorstehenden Zeilen vorgetragenen Erfahrungen und Ansichten sind nach mehreren Richtungen hin der Vervollständigung Sie reichen aber hin, um daraus ein Verfahren zur Bestimmung des Morphins abzuleiten, welches als gut bezeichnet werden darf; stellt es sich als noch weiterer Vervollkommnung fähig heraus, desto besser. Dieses Rezent lautet:

8 g Opiumpulver (von einer noch genauer zu bestimmenden Feinheit) fülle man unter Klopfen in ein Faltenfiltrum von 12 cm Durchmesser und trockene es bei 1000. Nach einer halben Stunde gieße man darauf 10 ccm Äther, gemischt mit 10 ccm Chloroform, klopfe öfter an den Trichter, den man bedeckt hält, und gebe zuletzt noch 10 ccm Chloroform auf. Nachdem möglichst viel Flüssigkeit abgeflossen ist, breite man das Filtrum aus und trockene es samt Inhalt in gelindester Wärme. Hierauf werde das Pulver (gleichviel ob es zusammenballte oder nicht) in einem Kolben mit 80 g Wasser wiederholt kräftig durchgeschüttelt und nach 2 Stunden filtriert. (Es kann keinem Bedenken unterliegen, dem Wasser zuvor 0,20 Ammoniumoxalat zuzufügen, doch werden 2 Stunden kaum genügen, um sämtliches Calcium auszufällen.) Von dem Filtrat schüttele man 42,5 g in einem Kölbehen von bekanntem Gewicht mit 7,5 ccm Weingeist (0,83 spez. Gewicht), 15 ccm Äther und 1 ccm Ammoniak (0,96) öfters kräftig durch. Nach 6 Stunden gieße man den Kolbeninhalt auf zwei in einander steckende, faltige Filtra von 10 cm Durchmesser und spüle das Morphin mit ungefähr 10 ccm Wasser thunlichst auf die Filtra. Diese werden in gelinder Wärme, zuletzt bei 1000, getrocknet und dann das Morphin in das inzwischen ebenfalls bei 1000 ausgetrocknete Kölbchen zurückgebracht; schliefslich bestimme man das Gewicht des gesamten Morphins, wenn es bei 1000 gleich bleibt.

Nach dieser Vorschrift behandelt gab mir das Opium **B** 12,90, 13,12, 13,35 Proz. Morphin, welches nicht rein weiß, aber in Kalkwasser mit sehr geringer Färbung klar löslich war. Ich gebe zu, daß das gleiche Opium, nach dem von Dieterich in den "Helfenberger Annalen" 1887, p. 78, angegebenen Verfahren ebenfalls 13,4 Proz. Morphin ergab, dessen Lösung in Kalkwasser aber recht dunkelbraun gefärbt war. Ein Versuch, statt der oben vorgeschriebenen 7,5 ccm Weingeist nur 5 ccm anzuwenden, ergab 12,35 Proz. unansehnliches und in Kalkwasser nicht klar lösliches Morphin.

Läfst man das Gemisch von 42,5 g Opiumauszug mit 7,5 ccm Weingeist, 15 ccm Äther und 1 ccm Ammoniak nach einmaligem Durchschütteln 6 Stunden lang ruhig stehen, so erhält man weniger Morphin, einmal z. B. 11.71 Proz., während bei recht fleißigem Schütteln sogar bis 14,0 Proz. Morphin aus dem gleichen Opium B gewonnen wurden. Aber dieses letztere Morphin erwies sich als nicht genügend rein. Zu diesem letzten Versuche hatte übrigens der Rest des Filtrats gedient, aus welchem jene 11,71 Proz. erhalten worden waren. Wenn man zu 8 g Opium nach Behandlung mit Chloroform 80 ccm Wasser setzt, so kann man durchschnittlich 73 g Filtrat aufsammeln. Nimmt man davon 42,5 g und bestimmt man auch noch in den übrigen 30,5 g das Morphin, so fällt es selten so schön aus, wie dasjenige der Hauptportion.

Die vorstehenden Ausführungen beziehen sich wesentlich nur aut kleine Mengen des mir eben vorliegenden Opiums B; es ist wohl möglich, daß nicht alles, was hier angegeben wurde, bei jeder anderen Opiumsorte und nicht bei großen Mengen zutrifft. Denn eine Droge von so komplizierter Mischung unterliegt vielleicht bedeutenderen Schwankungen, als wir ahnen; unsere Kenntnis des Opiums ist im Grunde genommen noch allzu dürftig, wie ich an anderer Stelle schon angedeutet habe.¹ Die größere Hälfte desselben besteht aus Substanzen, die wir nicht kennen.

Wenn die Vermutung richtig wäre, daß das Morphin als Sulfat im Opium vorhanden sei, so läge nichts näher, als eine Bestimmung der Schwefelsäure. Es wird immerhin der Mühe wert sein, zu untersuchen, ob sich eine regelmäßige Beziehung des Morphingehalts zu der Säure herausstellt oder nicht.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Pharmakognosie, p. 167.

#### Pharmacie bei den alten Kulturvölkern.

Von Apotheker Dr. Berendes in Goslar am Harz.

(Fortsetzung.)

Theophrast.

Theophrastos wurde geboren zu Eresos auf der Insel Lesbos. Die Nachrichten über seine Lebenszeit sind sehr verschieden, sicher ist nur sein Todesjahr, 286 v. Chr. Einige nehmen an, gestützt auf gelegentliche eigene Angabe, er sei über 99 Jahre alt geworden. Der heilige Hieronymus setzt sein Alter sogar auf 107 Jahre, nach anderen ist er viel jünger gestorben. Nach einer vortrefflichen Erziehung kam Theophrast nach Athen, wo er Plato und Aristoteles hörte und ein eifriger Schüler und inniger Freund des letzteren wurde. Aristoteles hielt ihn für so tüchtig, daß er ihn an die Spitze seiner peripathetischen Schule setzte, ja es heißt, daß er wegen der Würde und Anmut in der Rede seinen eigentlichen Namen Tyrtamos in Euphrastos (Schönredender), später in Theophrastos (Göttlichredender) umgewandelt habe. Ihm vermachte er testamentarisch seine (damals die größte) Bibliothek, d. h. seinen gesamten litterarischen Nachlaß. Die von Theophrastos verfaßten und hinterlassenen Werke werden von Diogenes Laërtios auf 227 angegeben, von denen die meisten aber verloren gegangen sind, darunter namentlich viele zoologische, vom Instinkt und von den Gewohnheiten der Tiere, von den verschiedenen Stimmen gleichartiger Tiere, von den von selbst (αὐτομάτως) entstehenden Tieren u. s. w. Unter den auf uns gekommenen sind für uns die wichtigsten: die Geschichte der Pflanzen, über die Ursachen der Pflanzen, über die Steine, über das Feuer. (περὶ τῆς τῶν φυτῶν ἐστορίας, de historia plantarum; περὶ φυτικῶν αἰτίων, de causis plantarum; περὶ λίθων, de lapidibus; περὶ πυρός, de igne). Kein Schriftsteller des Altertums hat eine so verschiedene Beurteilung erfahren, ist so hoch erhoben und so tief herabgesetzt, als Theophrast; während die Einen über ihn des Lobes voll sind und seinen Fleiß, sein Forschertalent nicht genug zu rühmen wissen, finden andere nicht genug des Tadels, sprechen ihm alles Verdienst um die Botanik ab und bezichtigen ihn sogar des litterarischen Diebstahls. Haller z. B.1 rühmt seinen außerordentlichen Fleiß und seinen Scharfblick in Auffindung

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vergl. Haller, bibl. bot. I. 53.

der Ähnlichkeiten, der Unterschiede und Eigentümlichkeiten der Pflanzen und hält dafür, daß er seine Kenntnisse von den exotischen Gewächsen nicht von Hörensagen, ebensowenig aus anderen Schriftstellern, sondern aus eigener Anschauung sich auf ausgedehnten Reisen erworben habe. Sprengel ist über ihn so voll Widersprüche, daß sein Urteil aller Obiektivität entbehrt und daher auch allen Wert verliert. seiner Geschichte der Medizin V. p. 537, 1. Aufl., gibt er zu, dass Theophrast seine Kenntnisse auf längeren Reisen ins Ausland wesentlich bereichert habe, später (Geschichte der Botanik I. p. 5) tadelt er seine Beschreibungen als mangelhaft und unzutreffend, ja in seiner Übersetzung der Geschichte der Pflanzen Theophrast's wirft er diesem sogar vor, alle möglichen Angaben, die er von Philosophen, Kohlenbrennern, Pharmakopolen erhalten, ohne jegliche Prüfung als wahr aufgenommen zu haben, und setzt hinzu, dass er kaum über die Grenzen seines Vaterlandes hinausgekommen sei. Allerdings ruht auf unserem Schriftsteller ein Schein von Verdacht, die Schriften seines großen Lehrers eigennützig sich angeeignet zu haben; es kommen nämlich bei beiden gleichlautende eigentümliche Auffassungen, ja sogar wörtlich übereinstimmende Stellen vor, ohne daß von Theophrast Aristoteles als Autor citiert wird, so die Ansicht des großen Philosophen über die Homöomerien (gleichartige Teile) (Meteoror. IV. cap. 12), bei Theophr. hist. pl. I. 2 (1); ebenso erwähnt jener (de gener. animal. IV. cap. 4) bei den Missgeburten, dass ein Weinstock, capnion (κάπνειον) genannt, statt einer dunklen eine weiße Traube und umgekehrt hervorbringe, bei Theophrast kommt ganz dasselbe (hist. pl. II. 3 [2]) vor. Wie bereits früher angegeben, war Theophrast mit der Herausgabe der von Aristoteles hinterlassenen von ihm selbst nicht veröffentlichten Werke beauftragt, und es ist sehr leicht möglich, dass er in einem der verlorenen Werke generell angegeben hat, wo er aus den Schriften seines Lehrers geschöpft hat. Gewifs hatte Aristoteles die Überzeugung, daß sein Schüler das in ihn gesetzte Vertrauen vollständig rechtfertigen werde. Auch dürfen wir bei der hohen Achtung und Verehrung, in der Theophrast bis an sein Lebensende bei seinen Mitbürgern gestanden hat (ganz Athen soll sich an seinem Leichenbegängnis beteiligt haben), wohl auf einen lauteren und unbescholtenen Charakter schließen. trachtete, wie Meyer¹ sagt, es als seine Aufgabe, die von Aristoteles

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Meyer, Gesch. d. Botanik I. p. 156.

gelassenen Lücken auszufüllen, im allgemeinen aufgestellte Gedanken weiter zu verfolgen und dieselben Gegenstände von Seiten, die jener unberührt gelassen hatte, zu betrachten. "Durch Aristoteles", sagt Cicero,¹ "kennen wir die Sitten, Einrichtungen und Verfassungen nicht nur aller griechischen, sondern auch ausländischen Staaten, durch Theophrast auch ihre Gesetze."

In der Bildung der Erde huldigt Theophrast sowohl dem Neptunismus, als dem Plutonismus; alle Arten der Metalle entstehen aus dem Wasser, die Steine dagegen und ihnen ähnliches aus der Erde.<sup>2</sup> Bei den brennbaren Steinen erwähnt er auch die Steinkohlen und ihren Gebrauch in den Schmieden; sie werden in Ligurien und Elis gefunden.3 Die schwarze Farbe der Kohlen rührt von dem Rauch her, von dem sie durchdrungen sind; die künstlich gebrannten sind daher auch die schwärzesten, weil sie während des Brennens ausgelöscht werden und so den Dampf nicht von sich geben können. 4 Auch kennt er die Fabrikation von Steinen aus Erde, wozu einige Erden sich besonders gut eignen. Die Metallerze kommen entweder nesterweise (άθρόος), wie der Ocker, oder in Adern (δάβδος) vor, je nachdem sie durch Schmelzung oder Auswaschung in der Erde entstanden sind, auch wird ein Teil künstlich bereitet, z. B. der ägyytische Lasurstein, das Bleiweiß, der Grünspan, beide werden durch Aufhängen von Metallplatten in Essigdämpfen dargestellt; der Zinnober wird durch wiederholtes Schlemmen gewonnen, durch Reiben in einem kupfernen Mörser mit kupfernem Pistill unter Zusatz von Essig wird aus ihm das Quecksilber, χυτὸν ἄργυρον, abgeschieden.<sup>5</sup> Auch kennt er den Probierstein des Goldes.<sup>6</sup>

#### Botanische Leistungen Teophrast's.

Die beiden Hauptwerke Theophrast's sind die Geschichte der Pflanzen, historia plantarum, und die Ursachen derselben, de causis plantarum. In dem ersteren gibt er eine Beschreibung der Gewächse und ihrer Teile, sucht ihre Ähnlichkeits- und Unterscheidungsmerkmale auf und gibt ihre Eigentümlichkeiten an. Wenn er sich auch öfter auf

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> de finib. V. cap. 4.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de lapid. I. 1.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> l. c. II (16).

<sup>4</sup> de igne XIII.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de lapid. VIII (60).

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> l. c. VII (45).

andere Gewährsmänner bezieht und sagt: es wird erzählt, oder die Schiffer von Hüos (in Egypten) berichten, so hat er unzweifelhaft das meiste aus eigener Anschauung. In dem anderen, welches dem ganzen Verlauf nach in seinen einzelnen Büchern gewissermaßen ein Seitenstück des ersteren ist, handelt er von der natürlichen und künstlichen Vermehrung, von der Reife, von der Fruchtbildung, von den verschiedenen Einflüssen auf das Wachstum der Pflanzen und die Frucht-Den Schlufs des ersten Werkes bildet eine ziemlich bildung u. s. w. weitläufige Beschreibung der Arzenei- und Giftpflanzen, und diesen entspricht - im anderen wohl nicht ohne Grund - eine Abhandlung über die verschiedenen Arten des Geschmackes und Geruches der Pflanzen. da er, wie aus seiner kleinen Schrift (περὶ δσμῶν) "über die Gerüche" hervorgeht, die diesen zu Grunde liegenden Prinzipien für dieselben hält, welche die Heilkraft der Pflanzen zum Teil bedingen. Unstreitig ist ihm das erste Werk, die Geschichte der Pflanzen, besser gelungen, als das zweite, dessen Inhalt zumeist der Pflanzenphysiologie angehört: diese kann aber ohne chemische Kenntnisse und Mikroskop nicht bearbeitet werden.

Theophrast ist der erste, welcher die Botanik systematisch zu behandeln versucht: er teilt die Gewächse ein1 in Bäume, Sträucher, Stauden und Kräuter, und jede dieser Kategorien in zahme und wilde, fruchtbare und unfruchtbare, blühende und blütenlose, immergrüne und laubabwerfende, Land- und Wasserpflanzen. Als wesentliche (äußere) Teile der Pflanze kennt er die Wurzel (das Rhizom nennt er radix geniculata, die Zwiebeln und Knollen hält er dem Stengel analog), den Stamm (Stengel), das Blatt, die Blüte und die Frucht, welche jedoch nicht allen zukommt. Die Keimblätter und die Geschlechtsorgane hat er nicht gekannt. Als innere Teile der Pflanze bezeichnet er das Fleisch, Holz, die Rinde, das Mark, den Saft, die Nerven [Tues] (bald sind darunter Bastbündel, bald Blattrippen verstanden) und die Adern (alle saftführenden Kanäle). Auch die Adventivknospen kennt er,2 wenn Meier in der Übersetzung des griechischen Wortes öfet durch Knospen Recht hat; Plinius übersetzt es durch nodi, ebenso Wimmer. Fortpflanzung geschieht entweder aus dem Samen von selbst, oder durch Teile der Mutterpflanze. Die erstere, die aus dem Samen, ist die ge-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> h. pl. I. 3.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> h. pl. I. 8 (4).

wöhnlichste; der Same ist dem tierischen Ei vergleichbar; da er aber der Pflanze allen Stoff zur Bildung und Ernährung liefern muß, so sind solche Individuen stets schwächer. Die Entstehung von selbst (generatio spontanea) kommt nur den niederen Pflanzen zu, wo sie auch den Bäumen zugestanden wird, ist sie nur scheinbar, indem der oft sehr kleine Same vom Winde fortgetragen oder von Regengüssen fortgeschwemmt wird. Die dritte Art geschieht durch Ableger, Stecklinge. durch die Wurzeln, den Stamm, wie bei der Cypresse, durch das Holz, wie bei der Eiche, 1 und durch die Zweige. Diese findet jedoch nicht statt bei Bäumen mit einfachem, geraden Stamm (z. B. Tanne), ausgenommen die Palme, welche viele Eigentümlichkeiten hat.<sup>2</sup> Die Gewächse mit kopfförmiger Wurzel (die Zwiebel- und Knollengewächse) vermehren sich vorzugsweise durch die Wurzel, einige durch die äußersten Spitzen der Zweige, andere durch die Blume, weil in ihnen ein winzig kleiner Same enthalten ist, noch andere, wenn man sie zerschneidet, endlich einige durch austretenden Saft (ἐχ τῶν δαχρύων), durch Thränen. wie die Lilie. Dieses letztere wird auf die Bulbi axillares bezogen. Beim Pfropfen und Okulieren auf den Wildling betrachtet er letzteren gleichsam als den Boden, in welchen das Reis gesetzt wird. Die aus dem Samen gezogenen Bäume arten aus. Gegenstand einer langen Erörterung bilden die Schmarotzerpflanzen, für deren eigentümliche Lebensweise er keinen Grund finden kann. Die Erscheinung, daß die Blätter zu gewissen Zeiten sich auf- und abwärts bewegen, daß die Blüten sich öffnen und schließen, erklärt er auf folgende Weise: die Blätter fallen zu einer bestimmten Zeit ab; sind sie dazu noch nicht disponiert, so zeigen sie wenigstens eine dahinzielende Neigung; die Blüten aber wollen sich gegen die Einflüsse der Witterung schützen.

Oft auch pflegen Degenerationen stattzufinden, so dass sowohl Früchte als ganze Pflanzen verändert werden; das Sisymbrium verwandelt sich in Mentha, der Weizen in Lolium. Diese Veränderungen werden teilweise durch die Kultur (Bodenlockerung, Bewässerung, Düngung, Ausschneiden), teilweise durch die Kunst bewirkt. So, sagt er weiter, sollen die Hülsenfrüchte leichter verdaulich werden, wenn sie vor dem Pflanzen mit Soda (nitrum) behandelt, die Erbsen größer werden, wenn sie in Dünger gelegt werden.<sup>3</sup> Auch die Kaprifikation, das bisher un-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> h. pl. II. 2 (2).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> c. pl. I. 2 (2).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> h. pl. II. 4 (2).

aufgeklärte Verfahren, durch Aufhängen von wilden Feigen an zahmen Bäumen das Abfallen der Früchte zu verhüten, wird erwähnt. Die kultivierten Bäume sind viel mehr Krankheiten unterworfen als die wild wachsenden. Als allgemeine Krankheiten bezeichnet Theophrast die Wurmkrankheit  $(\sigma x \omega \lambda \eta x o \tilde{\sigma} \sigma \partial a t)$ , den Sonnenstich  $(\dot{\alpha} \sigma \tau \rho o \beta o \lambda \epsilon \tilde{\tau} \sigma \partial a t)$  und den Brand an den Wurzeln  $(\sigma \varphi \alpha x \epsilon \lambda t \sigma \mu \dot{\nu} \varsigma)$  und an den Zweigen  $(x \rho \dot{\alpha} \partial \sigma \varsigma)$ . Einige Bäume leiden an Schorf  $(\psi \dot{\omega} \rho a)$ , wie die Feige, und an Schnecken, die am Stamm entstehen, andere, wie der Weinstock, an Geilheit  $(\tau \rho \alpha \chi \tilde{\eta})$ . Verschiedene Gründe für das Absterben der Bäume giebt er an, merkwürdig genug glaubt er, daß kräftige Exemplare auch nach herausgenommenem Mark weiter leben können.

Die Hölzer unterscheidet Theophrast als Nutz- und Brennholz zu Kohlen nach der Festigkeit, Seltenheit, Schwere, Leichtigkeit, Härte und Weichheit. Bei der ausführlichen Beschreibung der Sträucher und Kräuter sind es unter den wild wachsenden besonders das Silphion (asa foetida) und der ägyptische Papyros, und unter den Zierpflanzen (Kranzpflanzen, στεφανωματικά) die Rose, denen er seine Aufmerksamkeit zuwendet. Von der Rose zählt er viele Arten auf, die sich durch Geruch und Schönheit auszeichnen; durch Verpflanzen werden sie veredelt.1 Krautartige Pflanzen nennt er solche, die entweder einen aufrecht strebenden, nervigen Stengel haben oder am Boden hinkriechen,2 wie der Heliotrop, die Gurke, die Kapper. Bei einer Vergleichung der Getreidearten mit den Hülsenfrüchten unterscheidet er beide außer nach ihrem äußeren Habitus auch nach ihrer Keimung und Entwickelung. Jene treiben am einen Ende des Samens die Wurzel, am anderen den Stengel (Halm), diese dagegen entwickeln beides an derselben Stelle; die einen keimen mit einem, die anderen mit zwei Blättern (diese dürfen aber nicht für Kotyledonen gehalten werden), dagegen treiben beide gemeinsam die Wurzel von der Stelle aus, wo der Same der Gräser mit der Ähre, der der Hülsenfrüchte mit der Schote verwachsen ist.

Das jährliche Treiben, welches bei verschiedenen Pflanzen an verschiedene Jahreszeiten gebunden ist, hält er gleichsam für eine zweite Erzeugung. Daß einige schnell und leicht treiben, beruht bei den kräftigen Exemplaren auf ihrer Üppigkeit und Stärke, bei den schwächeren auf ihrer zarten Konstitution, so daß sie allen Einflüssen der Luft und der Erde viel mehr zugänglich sind.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> h. pl. VI. 6 (4).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> l. c. VII. 8

Hieran knüpft er eine Betrachtung der Abnormitäten im Pflanzenleben, die entweder von selbst sich bilden oder künstlich hervorgerufen werden, wenn z.B. eine Frucht sich am ungehörigen Orte oder zur ungehörigen Zeit entwickelt,¹ wenn ein Baum mehrerlei Früchte trägt. Den Grund hierfür findet er in einer übermäßigen Saftfülle der betreffenden Stellen. Künstlich werden solche unregelmäßigen Bildungen erzeugt z.B. bei den Weintrauben, indem durch Unterbrechung des Markes (medulla exemta) Trauben ohne Kerne entstehen² u.s. w.

#### Arzenei- und Giftpflanzen.

Das größte Interesse für uns bietet derjenige Teil seines Werkes, in dem er über Arzenei- und Giftpflanzen handelt. Er leitet ihn ein mit der Beschreibung und Gewinnung der Harze und Gummiharze. Das beste Harz kommt aus Gegenden, die der Sonne ausgesetzt sind und gegen Norden liegen.3 Es fliesst entweder freiwillig (dickflüssig oder in Thränenform) aus den betreffenden Pflanzen oder wird durch Einschnitte gewonnen, die an besonders heißen Tagen gemacht werden. Bei der Fichte wird in dem angeschlagenen Baume die das Harz führende Holzschicht unterbrochen,4 bei der Tanne wird die ganze Rinde oberflächlich verwundet; auf gleiche Weise geschieht es bei der Terminthe (Pistacia Terebinthus). Die gemachten Höhlungen füllen sich mit Harz, so daß bei saftreichen Bäumen zweimal im Jahre die Anzapfung stattfinden kann, bei minder guten einmal oder erst nach zwei Jahren wieder. Ein Baum kann aber höchstens drei solcher Operationen vertragen. Dann lernen wir das äußerst primitive Verfahren des Pechbrennens kennen. Die gespaltenen Stämme und Zweige werden aufrecht geschichtet und zu Haufen von 180 Ellen Umfang und 50 bis 60 Ellen Höhe gebildet nach Art der Kohlenmeiler, welche mit Reisig (δλη) und Erde bedeckt werden, so dass dem darunter angezündeten Feuer von oben keine Luftnahrung zugeführt werden und die Flamme keinen Ausweg finden kann, etwa entstehende Risse und Löcher werden sofort sorgfältig mit Erde verstopft. Das ausfließende Pech sammelt sich in einem Kanal, der

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> d. c. pl. V. 1.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> l. c. V. 5. 5 (1).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> h. pl. IX. 2 (3).

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> So scheint mir der Sache entsprechend der Ausdruck ὅταν ἀφελχωθείσης (sc. τῆς πεύχης, ἡδᾶς ἐξαιρεθῆ), h. pl. IX. 2 (1), übersetzt werden zu müssen.

mitten durch den Meiler gezogen ist, und erkaltet dort. Der Balsam, Weihrauch, die Myrrhe fließen freiwillig und durch gemachte Einschnitte aus. 1 Dann ist die Rede von den Gewürzen: Cassia, Cinnamomum, Nardus, Costus, Styrax, Calamus, Schoenus, Cardamomum, Iris u. s. w., worauf die eigentlichen arzeneilichen Pflanzenkörper beschrieben werden. Als solche bezeichnet er die Wurzeln, den Stengel, den Saft, die Früchte, Blätter und, wie einige Rhizotomen sagen, das Kraut. Die bei weitem größte Anwendung finden die Wurzeln und der Saft  $(\partial\pi\partial\varsigma, \partial\pi\iota\sigma\mu\delta\varsigma)$ , die ersteren sowohl frisch als auch getrocknet. Das Trocknen geschah, indem entweder die Wurzeln ganz oder gespalten oder in Scheiben zerschnitten im Rauch aufgehängt wurden; oft auch schälte man dieselben. Die Blätter und Blüten scheinen im trockenen Zustande wenig oder gar nicht gebraucht zu sein.

Die Unterschiede unter den Wurzeln kennzeichnen sich durch den Geschmack und Geruch; die einen schmecken scharf, bitter, die anderen milde, süß; die einen haben einen widerlichen, die anderen einen angenehmen Geruch, ebenso allgemein auch dadurch, daß die einen lange, die anderen nur kurze Zeit dauern; der Helleborus z.B. ist nach 30 Jahren noch zu gebrauchen, die Aristolochia dagegen verliert schon nach 5 Jahren ihre Wirksamkeit. Von allen Arzeneimitteln hält das Elaterium am längsten aus, je älter, desto besser wird es. "Ein Arzt, der kein Außschneider und Lügner war, hat erzählt, daß er ein Elaterium von wunderbarer Wirkung zu Hause habe, welches schon 200 Jahre alt sei."2 Das Einsammeln der Wurzeln geschieht um die Herbstzeit, wenn die Blätter abgefallen sind; bei den Pflanzen, deren Früchte auch in Gebrauch sind, wenn diese abgenommen sind.

Das Ausziehen des Saftes geschieht entweder im Früh- oder im Hochsommer, und zwar wird er vom Stengel, wie bei der Wolfsmilch, Lactuca, von der Wurzel, von der ganzen Pflanze, wie beim Silphium, oder vom Kopfe, wie beim Mohn, genommen. Sind die Pflanzen sehr saftreich, so wird er sofort in kleine Gefäße gezogen, wie bei der Wolfsmilch, welche auch Meconium genannt wird, bei den minder saftreichen dagegen in Wolle aufgenommen, wie bei Lactuca. Solchen Saft nennt Theophrast δπισμός, zum Unterschiede von χόλισμα; dieser wird aus den Wurzeln und Stengeln durch Zerreiben und Behandeln mit

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Weiteres darüber bei den Arabern.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> h. pl. IX. 14 (1).

Wasser bereitet und stellt eine dicke Brühe (ὑπόστασις) dar, welche weniger gehaltreich und von minder guter Wirkung ist. Zu der ersteren Art gehört der für die ganze spätere Medizin von so hochgradiger Bedeutung gewordene Mohnsaft; von welcher Mohnart derselbe genommen werden soll, ist nicht angegeben, es läßt sich aber vermuten, daß er Papaver sativum meint, im Gegensatz zu den drei Arten Papaver silvestre (Ceratitis, Rhoeas, Heracleum), welche er h. pl. IX. 12 (3.4) beschreibt. Den Namen Opium kennt Theophrast nicht, dieser findet sich erst bei Dioscorides, welcher in seiner ausführlichen Beschreibung dieses Gegenstandes 1 zwei verschiedene Bereitungsweisen angibt. "Einige", sagt er, zerstoßen die Köpfe mit den Blättern, pressen sie aus und durch Verreiben im Mörser formieren sie daraus Pastillen. Dieses nennen sie Meconium, ist aber schlechter als der Saft. Diejenigen, welche den Saft (Opium) sammeln, müssen, nachdem der Thau abgetrocknet ist, den Stern mit einem Messerchen umschreiben, sich dabei hüten, damit sie nicht nach innen eindringen, an den Seiten des Kopfes aber in gerader Richtung die Oberhaut einritzen und den austretenden Tropfen mit dem Finger in eine Muschel schaben; gleich darauf gehen sie wieder hinzu und finden es verdickt. Die Masse muß dann in einem Mörser gerieben und zu Pastillen geformt weggelegt werden." Als Kennzeichen einer guten Ware gibt er an: "es muss dicht und schwer sein, beim Riechen den Kopf einnehmen, bitter schmecken, im Wasser leicht zergehen, zusammenhängend, weiß (?), nicht rauh und krümelig sein, der Sonne ausgesetzt, auseinanderweichen und an der Lampe angezündet keine dunstige Flamme geben, nach dem Erlöschen aber den Geruch beibehalten." An diese recht wunderliche Beschreibung reiht er die Verfälschung mit Schöllkraut, Gummi oder dem Safte von Lactuca (Lactuca silvestris). Ist das Opium mit Schöllkraut vermischt, so gibt die Verdünnung mit Wasser eine safrangelbe Farbe, durch Lactuca wird es rauh und schwach von Geruch, durch Gummi kraftlos und durchsichtig. Einige, schließt Dioscorides, gehen so weit, zu behaupten, daß es mit Fett versetzt werde. Von der Größe einer Erbse genommen, lindert das Opium den Schmerz, bringt Schlaf und Verdauung, ist wohlthuend bei Unterleibsbeschwerden, in reichlicheren Gaben verursacht es Schlafsucht und hat den Tod zur Folge. Auch äußerlich wird es vielfach in Salben und Umschlägen angewandt; der Arzt Andreas behauptet,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Diosc. IV. cap. LV.

unvermischt eingerieben bewirke es Blindheit. Derselbe fügt hinzu, daß es in Alexandria verfälscht werde. In ähnlicher Weise drückt sich Plinius aus. 1 Bei einigen Pflanzen hält Theophrast alle Teile für arzeneilich wirksam, bei anderen nur einzelne derselben, das erstere findet besonders bei den kleineren Gewächsen statt. Abgesehen davon, daß jeder Boden mehr oder minder Arzeneipflanzen hervorbringt, sind doch einige Länderstrecken daran besonders reich, so nennt er außerhalb Griechenlands besonders Etrurien und Ägypten, in Griechenland selbst aber sind es Thessalien und Euböa, und zwar vornehmlich die Berge Pelion, Telethrion und Parnassus, ferner die Gebiete der Arkadier und Lakonier, wo eine große Fülle von Arzeneikräutern herrscht. Daher trinken die Bewohner dieser Gegenden statt der Arzeneien Milch, namentlich im Frühjahr, weil dann die Pflanzen am saftreichsten sind und ihre Wirkungen mit in die Milch übergehen.

Arzeneimittel, denen er besonderen Wert beilegt, sind die Aristolochia, der Dictamnus; der letztere, auf Kreta einheimisch, ist ein sehr geschätztes Mittel in Frauenkrankheiten, vorzüglich bei Geburtswehen; um ihn gut und kräftig zu erhalten, wird die Wurzel in Bündeln von Kalmus oder einer Ferulaart eingewickelt aufbewahrt, so kann er fünf bis sechs Jahre dauern. Ferner die Eibischwurzel, welche nebst einer Spinaart die Eigentümlichkeit hat, wenn sie zerkleinert in Wasser unter freiem Himmel steht, dasselbe fest zu machen  $(\pi \acute{\eta} \gamma \nu \nu \sigma)$ . Als Brechmittel führt er die Wurzel von Thapsia und als Anthelminticum den Saft von Scammonia an.

Unter den stark wirkenden Mitteln nimmt die erste Stelle der Helleborus ein, von dem nur die Wurzel gebraucht wird, und zwar als Purgiermittel, sie kann 30 Jahre dauern. Den weißen und schwarzen Nießswurz hält er nur durch die Farbe und Form verschieden. Dann folgt das Telyphonum (θηλόφονον, Weiber mordend), ein Kraut, welches, wenn es geschabt und auf den Skorpion gestreut wird, diesen tötet; weißer Nießswurz, in gleicher Weise angewendet, hebt diese Wirkung sofort wieder auf. Wird das Kraut auf die Geschlechtsteile der vierfüßigen Tiere gelegt, so sterben diese sofort. Weiter nennt er verschiedene Strychnosarten und die Wolfsmilch (tithymallus), die er aber an einer Stelle als synonym betrachtet.<sup>2</sup> (Solche Ansichten dürften am

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Plin. h. n. XX. 18 (76).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> h. pl. IX. 11 (5). Vergl. Plin. h. n. XXI. 31 (105) und XXVI. 8.

besten beweisen, wie schwer es bei Theophrast oft wird, das Richtige herauszufinden.)

Als Gifte bezeichnet er zunächst Conium, das wirksamste wächst zu Susa. Die Koer wendeten dasselbe nur zerrieben an, jetzt falle dies keinem mehr ein, sie entfernen vielmehr die Hülle, denn dies macht es schwer verdaulich, und stoßen es im Mörser mit Wasser an, dann bewirkt es einen leichten und raschen Tod. Als Gegenmittel dient der lange und runde Pfeffer. 1 Aconitum, welches zu Kreta und Zacynthos. am meisten aber bei Heraklea in Pontus wächst; es soll seinen Namen haben von Akonae (Ακόναι), einer Stadt in Bithynien. Es ist ein nicht leicht und nur lamgsam tötendes Gift, dessen verderbliche Wirkung auf einen längeren Zeitraum hingezogen werden kann, wie dieses Thrasvas aus Mantinea aufgefunden hat, und weicht keinem Gegenmittel. Um dieses Gift von besonderer Wirkung herzustellen, dazu gehört eine eigene Kunst, die nicht jedem bekannt ist; die Frist, innerhalb deren es tötet, hängt zum Teil von der Zeit ab, in der es gesammelt wird. Wie schon erwähnt, bildete es einen Bestandteil eines berüchtigten Giftmittels. Als Arzeneimittel fand es wenig Anwendung; daher auch das bei Todesstrafe erlassene Verbot, das Aconit im Hause zu haben. 2 Um das Schauderhafte dieses Giftes gehörig zu bezeichnen, liefs die Fabel dasselbe aus den Zähnen des Cerberus herstammen, jenes hundeartigen Ungeheuers, welches die Pforten der Unterwelt, deren Eingang bei Heraklea lag, bewachte.3 Wie die Giftpflanzen eine eigentümliche Wirkung auf den Körper haben, ebenso gibt es auch solche, welche einen specifischen Einfluss auf den Geist des Menschen ausüben. So soll der Pharmakopole Aristophilus ein Mittel gehabt haben zur Erzeugung von Knaben oder Mädchen (marificum und feminificum), beide hätten die Gestalt des Basilienkrauts (ocimum), die Frucht des ersteren sei ähnlich einer Olive, wenn sie aus der Hülle trete, doppelt wie ein menschlicher Hoden, die des zweiten sei ähnlich dem Kätzchen einer Olive, nur blasser. Um Fruchtbarkeit zu bewirken, müsse die Frucht des weißen Epheu gegeben werden, Unfruchtbarkeit dagegen führe die Frucht vom Weißdorn herbei. Diesem scheint Theophrast selbst nicht getraut zu haben, es ist so recht nach Art der Pharmakopolen; wenn

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Theophr. h. pl. XX. 1.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Theophr. h. pl. IX. 16 (4).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Vergl. Plin. hist. nat. XXV. 2 (2).

er aber weiter angibt, daß auch das Wasser an einigen Orten die Sterilität der Frauen aufhebe, wie das zu Thespiae, so könnte die Wirkung auf einen Eisengehalt zurückgeführt werden. Ferner, sagt er, trinke man zu Heraklea in Arkadien einen Wein, welcher bei den Männern Melancholie, bei den Frauen Unfruchtbarkeit bewirke; der Genuß von Strychnos erzeuge Wahnsinn, dagegen versetze die Wurzel der Oenothera den Menschen in eine heitere Stimmung.

Einige Pflanzen sollen die wunderbare Kraft haben, schon durch ihre bloße Nähe eine heilsame Wirkung auf den Körper auszuüben oder schützend die Wohnräume vor Unglück zu bewahren; dieses indes weist er in das Gebiet des Aberglaubens, ebenso drückt er seine starken Zweifel aus an der geradezu fabelhaften Wunderkraft gewisser Mittel, wie sie in Indien in Gebrauch sein sollen. Hierin können wir einen Beleg dafür finden, wie sehr unser Schriftsteller bemüht war, nur das wissenschaftlich Begründete oder erfahrungsmäßig Feststehende in den eigentlichen Kreis seiner Betrachtung zu ziehen.

Den Geschmack der Pflanzen definiert Theophrast als Mischung der trockenen und erdigen Substanz in der Feuchtigkeit oder als die durch Wärme bewirkte Durchseihung (διήθησις) des Trocknen durch das Feuchte, 2 Der Geruch ist das Durchscheinen, Hervortreten des trockenen Teiles im Safte. 3 Als verschiedene Arten des Geschmackes gibt er an: süfs, fett, zusammenziehend, herb, scharf, salzig, sauer, bitter, deren Grundformen das Süfse und Bittere sind. Er führt dieselben auf die verschiedenen Stufen der Kochung (Reife) zurück und führt als Beispiel dafür die Traube an, welche zuerst wässerig, dann herbe, darauf sauer und endlich süß werde. Sie finden sich sämtlich in den Pflanzen mit Ausnahme des Salzigen, da nämlich die Gewächse nur leichte Stoffe verarbeiten können und keine Auswurfsorgane haben, wird das Salz von den Wurzeln nicht aufgenommen, sondern in der Erde zurückgelassen. Bei den sogenannten Salzpflanzen haftet dasselbe äußerlich denselben an, ebenso wie die Erbsen einen Überzug haben; wird dieser durch Abwaschen oder Abspülen entfernt, sterben die Pflanzen ab. In gleicher Weise verhält es sich mit dem Öl der Olive; dasselbe hat anfangs eine Bitterkeit, welche durch die Wärme in Süße umgewandelt wird.

Vergl. h. pl. IX. 18 (9).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> d. c. pl. VI. 1.

<sup>8</sup> l. c.

Der einfache Geruch (Aroma) entsteht in der Pflanze und beruht gleichfalls auf einer Art Kochung; die zusammengesetzten Gerüche dagegen werden künstlich nach bestimmten Methoden gemischt. Dieses kann auf dreifache Weise geschehen, indem entweder das Trockne zum Trocknen, das Feuchte zum Feuchten oder das Trockne zum Feuchten gegeben wird. Auf die erste Weise entstehen Gewürze und Streupulver (διαπάσματα), auf die zweite die wohlriechenden Essenzen, die dritte Manier wenden die Salbenmischer an. 1 Ihre Kunst besteht darin. ein solches Vehikel zu finden, welches das Aroma leicht aufnimmt, lange behält und nicht absorbiert. Der Wein eignet sich nicht besonders dafür, weil er einen zu kräftigen Geschmack hat, dagegen sehr gut das Öl, denn wegen der Fettigkeit und Dichte nimmt es den fremden Stoff nicht in sich auf (assimiliert ihn nicht). Am tauglichsten ist das Öl der ägyptischen und cilicischen Eichel und der Mandel, in zweiter Reihe das der Olive; stets muß dasselbe aber frisch, d. h. nicht über ein Jahr alt sein.<sup>2</sup> Die Bereitung geschieht mit Unterstützung der Wärme, d. h. nicht über freiem Feuer, sondern im Wasserbade. 3 Dann müssen sie an einem schattigen Orte in Gefäßen aus Blei oder Alabaster aufbewahrt werden. Die Güte einer Salbe hängt erstlich ab von den Ingredienzien, ob sie aus feinen und kostbaren Stoffen, wie Nardus, Iris, Schoenus (Juncus odoratus), oder aus gewöhnlichen Gewürzen dargestellt ist, ob sie aus den Wurzeln und Stengeln oder den Blüten verfertigt ist; die ersten sind die besten und halten sich am längsten, während die aus den Blüten am schwächsten riechen und den Geruch am frühesten verlieren. Ferner liegt ein wesentlicher Einfluss in der Zeit und Art des Einsammelns der Aromata; am kräftigsten sind die getrockneten Pflanzenteile. 4 Die medizinischen Wirkungen sind wärmend und adstringierend; denn es wirkt bei einigen neben dem Geruch auch die Bitterkeit und Schärfe, wie bei der Myrrhe, Iris, dem Zimt, Costus, Balsam. Aus diesem Grunde werden sie auch in Wein gegeben, welcher als οἶνος εδώδης, vinum odoratum, bei Hippocrates Anwendung findet.<sup>5</sup> Außerdem haben sie das Vermögen, den Wein, sowie alle Flüssigkeiten, welche leicht verderben, zu konservieren, wäh-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Theophr. de odor. III.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> l. c. IV.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> l. c. V.

<sup>4</sup> l. c. IX.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de nat. mulier. 29.

rend sie bei trockenen Substanzen nichts nützen. Vielfache Anwendung finden die Aromata in der Form von Kataplasmen oder Malagmata und Einreibungen, wo sie eine treibende Wirkung ausüben, ja auch dem Urin einen eigentümlichen Geruch mitteilen.<sup>1</sup>

Als die feinste Salbe bezeichnet Theophrast die Rosensalbe; wenn er gleichzeitig ihre heilsame Kraft bei Ohrenkrankheiten rühmt, so schreibt er diese vornehmlich der großen Quantität Salz zu, welches bei der Bereitung der Salbe zugesetzt wird. Dieser zunächst steht das Megalium (μεγαλεῖον), eine aus gebranntem Harz, Zimt und Myrrhe bestehende vorzügliche Wundsalbe. Die Liliensalbe hat eine eröffnende Wirkung. Ferner nennt er die Majoransalbe (ἀμάρχευνον), welche aber nur dem Namen nach existiert, denn Majoran, sagt er, käme nicht mehr hinzu. Die Bereitung geschieht auf folgende Weise: Das Öl wird, um es für die Aromata empfänglicher zu machen, gekocht (bei dem Megalium 10 Tage und 10 Nächte lang), dann kommen die Harze, Aromata, Blüten u. s. w. hinzu. Das Ganze wird nach hinreichender Digestion zum Absetzenlassen bei Seite gestellt oder unter der Presse durch Tücher ausgepreßt. 2 Oft wird dann auch noch irgend ein Farbstoff zugesetzt.

Unter Theophrast hat die Botanik ihre höchste Blüte erreicht und mit ihm schließt die Reihe der wissenschaftlichen Botaniker ab; denn von nun an finden wir dieselbe fast nur im Dienste der Arzeneimittellehre.

# 2. Von Hippokrates bis zum Übergang der griechischen Heilkunde nach Rom.

#### A. Die Hippokratiker.

Hippokrates.

Während nun in Griechenland auf dem Gebiete der Naturwissenschaften das theoretische Wissen eine so hohe Vollkommenheit erreichte, wurde der praktischen Heilkunde durch das Auftreten des großen Hippokrates jene eigenartige Richtung gegeben, welche auf die gesamte Medizin einen bestimmenden Einfluß für die ganze Zukunft geübt hat, welche durch die Einfachheit des Verfahrens und der Mittel einer- wie durch die Großartigkeit der Grundsätze und des Erfolges anderseits

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Theophr. de odor. XII.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> l. c. VI.

das unübertroffene Genie des großen Meisters in ein strahlendes Licht setzte, durch welche endlich Hippokrates der Begründer und Schöpfer der medizinischen Wissenschaft wurde.

Hippokrates (ohne jede nähere Bezeichnung wird unter diesem Namen stets Hippokrates II. oder der Große verstanden) wurde geboren im Jahre 460 v. Chr. zu Kos, wo sein Vater Heraklides ein Priester des Asklepias war. Er selbst wurde schon früh in der Weisheit des Tempels unterrichtet und kam dann nach dem Tode seiner Eltern nach Athen, wo er die Vorlesungen des Gymnasten Herodikus und des Philosophen Gorgias hörte. Später lebte er viel in Thessalien, namentlich auf der Insel Thasus, von wo aus er Kleinasien und die Gebiete des schwarzen Meeres besucht hat. Der Name des Hippokrates kam schon früh zu hohen Ehren, so daß er selbst von Artaxerxes an dessen Hof berufen wurde; er lehnte jedoch diese Einladung ab, weil er keinem Feinde des Vaterlandes seine Dienste leihen würde. Er starb 83 Jahre alt zu Larissa und hinterließ zwei Söhne, Thessalus und Drako, und einen Schwiegersohn, Polybus, sämtlich Ärzte.

#### Hippokratische Schriften.

Unter dem Namen des Hippokrates ist uns eine beträchtliche Zahl Schriften überliefert, von denen aber nur die wenigsten echt sind; denn nicht allein seine Söhne und Schüler, sondern auch fremde Schriftsteller suchten ihren Werken durch die Autorschaft des großen Arztes besseres Ansehen und leichteren Eingang zu verschaffen.

Littré<sup>2</sup> teilt dieselben in 11 Klassen:

#### 1. Echte Schriften des Hippokrates:

περὶ ἀρχαίης ἱητρικῆς, de prisca medicina, von der alten Arzeneikunst; προγνωστικόν, praenotationes, vom Vorherwissen in Krankheiten; ἀφορισμοί, aphorismi, Aphorismen;

ἐπιδημιῶν α' καὶ γ', epidemiorum lib. I et III, von den Volkskrankheiten I. und III. Buch;

περὶ διαίτης δξέων, de victus ratione in acutis (de victu acutorum), von der Lebensweise in hitzigen Krankheiten;

περὶ ἀέρων, ὑδάτων, τόπων, de aëre, aquis et locis, von der Luft, den Wassern und Orten (das älteste Muster medizinischer Geographie);

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Hippokrates ad Hyston. Hellesponti praef.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Archiv f. d. gesamte Medizin 1841 Bd. 1.

περὶ ἄρθρων, de articulis, von den Gelenken;

περὶ ἀγμῶν, de fracturis, von den Knochenbrüchen;

μοχλικός, vectiarius, von der Einrenkung (vielleicht ein Auszug aus de articulis);

περὶ τῶν ἐν χεφαλῆ τρωμάτων, de capitis vulneribus, von den Kopfwunden:

ὅρκος, jus jurandum, der Eid, eine kurze Eidesformel für die Ärzte (vielleicht aus den Asklepiadeen);

νόμος, lex, das Gesetz.

 Schriften des Polybus, Schwiegersohnes des Hippokrates:

περὶ φύσιος ἀνθρώπου, de natura hominis, von der Natur des Menschen;

περί διαίτης ύγιεινῆς, de salubri victus ratione, von der gesunden Lebensweise.

3. Vorhippokratische Schriften:

χωαχαὶ προγνώσεις, Coacae praenotationes, Koische Vorhersagungen; προβρητιχών α', praedictorum lib. I, von Vorhersagen in Krankheiten.

4. Schriften der Schüler und Zeitgenossen des Hippokrates, der Koischen Schule:

 $\pi$ ερὶ έλκ $\tilde{\omega}$ ν, de ulceribus, von den Geschwüren;

περὶ συρίγγων, de fistulis, von den Hohlgeschwüren;

περὶ αίμορροίδων, de haemorrhoidibus, von den Hämorrhoiden;

περί φυσῶν, de flatibus, von der Luft im Körper;

περὶ τόπων τῶν κατ' ἄνθρωπον, de locis in homine, von den Orten (der Krankheit) im Menschen;

περὶ τέχνης, de arte, über die Kunst;

περὶ διαίτης (ὑγιεινόντων), de victus ratione (sanorum), von der Lebensweise;

περὶ ἐνυπνίων, de insomniis, von den Träumen (vielleicht eine Fortsetzung des vorigen);

περὶ παθῶν, de affectionibus, von krankhaften Zuständen;

περὶ τῶν ἐντὸς παθῶν, de internis affectionibus, von den inneren Krankheitszuständen;

περὶ νούσων α', β', γ', de morbis lib. I, II u. III, von den Krankheiten I., II., III. Buch;

περὶ ἐπταμήτου, de partu septimestri, von der siebenmonatlichen Geburt;

περὶ ὀχταμήτου, de partu octimestri, von der achtmonatlichen Geburt.

- 5. Auszüge und Notizen.
- 6. Schriften eines einzigen unbekannten Verfassers:

περὶ γονῆς, de genitura, vom Samen;

περὶ φύσιος παιδίου, de natura pueri, von der Natur des Kindes;

περὶ νούσων δ', de morbis lib. IV, von den Krankheiten IV. Buch; περὶ γυναιχείων. de morbis mulierum, von den Weiberkrankheiten; περὶ παρθενίων, de morbis virginum, über die Krankheiten der Jungfrauen;

περὶ ἀφόρων, de sterilibus, von den unfruchtbaren Weibern.

7. Schrift des Leophanes (?):

περὶ ἐπιχυήσιος, de superfoetatione, von der Überfruchtung.

8. Nachhippokratische Schriften aus der Zeit des Aristoteles und Praxagoras:

περὶ χαρδίης, de corde, vom Herzen;

περὶ τροφής, de alimento, von der Nahrung;

περί σαρχῶν, de carnibus, von den weichen Teilen;

προὸρητικῶν β', praedictorum lib.  $\Pi$ , von Vorhersagen in Krankheiten Buch  $\Pi$ ;

περὶ ἀδένων, de glandulis, von den Drüsen;

περὶ ὀστέων φύσιος, de natura ossium, von der Natur der Knochen (fragmentarisch).

9. Von den alten Kritikern nicht erwähnte Schriften, Fragmente und Kompilationen:

περὶ ίητροῦ, de medico, vom Arzte;

περὶ εὐσχημοσύνης, de decenti habitu, vom guten Anstande;

παραγγελίαι, praeceptiones, Vorschriften;

περὶ ἀνατομῆς, de corporum resectione, von der Zergliederung;

περὶ δδοντοφυίης, de dentitione, von der Zahnung;

περὶ ὄψιος, de visu, vom Gesicht;

περὶ γυναιχείης φύσιος, de natura muliebri, von der Natur des Weibes:

περὶ ἐγχατατομῆς ἐμβρύου, de resectione foetus, von der Zerstückelung des Fötus:

ἀφορισμῶν  $\vartheta'$ , aphorismorum lib. VIII, Aphorismen VIII. Buch;  $\pi$ ερὶ χρισίμων, de diebus judicatoriis, von den kritischen Tagen;  $\pi$ ερὶ φαρμάχων, de purgantibus remediis, von den Abführmitteln.

10. Verlorene Schriften.

11. Apokryphe Schriften:

Choulant<sup>1</sup> ordnet die Hippokratischen Schriften ohne Rücksicht auf Echtheit nach der Verwandtschaft des Inhalts und erhält folgende Abteilungen:

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Choul. p. 14 sqq.

- 1. Schriften zur ärztlichen Kunst.
- 2. Semiologische Schriften.
- 3. Physiologische Schriften.
- 4. Diätetische Schriften.
- 5. Pathologische Schriften.
- 6. Chirurgische Schriften.
- 7. Therapeutische Schriften.
- 8. Vermischte Schriften.

Übrigens dürfte die Frage, welche von den Hippokratischen Schriften echt und welche unecht sind, nicht von so großer Bedeutung für uns sein, da die letzteren kurz nach Hippokrates entstanden sind und nicht unbegabte Ärzte zu Verfassern haben. Ihr Wert besteht darin, daßs sie die Zeit kennzeichnen, in der sie geschrieben sind.

Wenn Hippokrates der Vater der Medizin genannt wird, so hat dies nicht etwa darin seinen Grund, weil er ein eigenes großartiges System aufgestellt hat - er trat nicht einmal an die Spitze einer Schule —, nicht, weil wir einen besonders reichen Schatz an positivem Wissen und medizinischer Gelehrsamkeit an ihm bewundern müssen, denn wir finden bei ihm eine solche Fülle von abgeschlossenen Kenntnissen vor, zu deren Sammlung und Feststellung ein Menschenleben unmöglich hinreichend war. Sein unbestrittenes Verdienst besteht vielmehr darin, daß er die Medizin von den Fesseln der philosophischen Spekulation befreit hat,1 dass er sie aus dem Dunkel und der Abgeschlossenheit der Asklepiadeen hervorgezogen und zum Gemeingut des ganzen Volkes, ja der ganzen Menschheit gemacht hat, daß er das, was seit Jahrhunderten in den Tempeln durch die Erfahrung der Priesterärzte konstatiert und in Votivtafeln und anderen Dokumenten niedergelegt war, mit Weisheit und Umsicht geordnet und hierauf sein einfach erhabenes Gebäude gegründet hat. Starrem Dogmatismus und unfehlbarer Empirie in gleicher Weise misstrauend, huldigte er weder zu sehr den Prinzipien der Koischen Schule, welche unter Verwerfung der Arzeneimittel, namentlich aller drastisch wirkenden Substanzen, sich einzig auf die diätetische Behandlung verließ, noch stellte er sich auf Seite der Knidischen Ärzte, welche ihr Heil allein in kräftig wirkenden Mitteln suchten; vielmehr ist es seine einfache, naturgemäße und ver-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Hippocrates Cous primus quidem ex omnibus medicis memoria dignus ab studio sapientiae disciplinam hanc liberavit, vir et arte et facundia dignus. (Celsus, praef.)

nünftige Therapie, welche den Namen Hippokrates unsterblich gemacht hat. Wie er auf der einen Seite herzloses Abwarten von selbst eintretender Krankheitsveränderungen vermied, so verabscheute er auf der anderen jedes voreilige und hastige Eingreifen in den Gang der Natur, zauderte aber auch keinen Augenblick in Anwendung der Heilmittel, selbst der drastischen Arzeneien, sobald es ihm angezeigt erschien. "Die höchste Achtung vor der Heilkraft der Natur ist es vorzüglich", sagt Haeser, 1 die wir an dem Arzte von Kos verehren, jene heilige Scheu vor dem Walten erhabener Naturkräfte, auch inmitten der erscheinenden Zerstörung, aber nie hat auf der anderen Seite ein Arzt weniger gezaudert, im festen Vertrauen auf seine Kunst, Mangelndes zu ersetzen und Unregelmäßigkeiten auszugleichen, als Hippokrates".

Die Natur selbst erschien ihm als göttlich, er erkannte das Walten eines höheren Wesens (%e7ov, Theion) in ihr an, bei dem Heilbarkeit und Unheilbarkeit der Übel lag; dabei will er die Vorgänge und Veränderungen in der Natur und im Leben des Individuums nicht auf Einwirkung höherer Mächte zurückgeführt, sondern auf natürliche Weise erklärt wissen. "Göttlich ist dieses zwar", sagt er, "aber alles geschieht der Natur gemäßs".2

Hippokrates fast jeden Krankheitsfall für sich auf und bringt ihn in Beziehung zu der Gegenwart und Vergangenheit des Patienten, zu den inneren und äußeren Erscheinungen, zu dem Alter, der Lebensart, den örtlichen und klimatischen Verhältnissen und sucht sich durch Zusammenstellung der gewonnenen Resultate einen Schluß auf die Krankheit und ihre Entstehung zu machen, welcher zum Ausgangspunkt seiner weiteren Behandlung dienen kann. Als erstes Princip gilt, die Ursachen der Krankheit zu ermitteln, und erst, wenn diese erkannt sind, soll die Anwendung der Arzeneimittel stattfinden, was dann aber um so leichter geschehen kann; Morbum si quis non cognoscat, medicamentum bibendum non praebeat forte. War er im Verordnen derselben überhaupt sehr behutsam, so beobachtete er immer besondere Vorsicht beim Gebrauch von Purgiermitteln, die er bei den Fiebern

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Gesch. d. Medizin I, p. 28 (1845).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de aëre, aquis et locis, 51.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Vergl. de dieta I. 2; de arte 10.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> de decenti ornatu 10.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de flatib. 2.

<sup>6</sup> de loc. in hom. 46.

noch wieder in schwache und starke unterscheidet. Auch hierbei richtet er sich zunächst nach dem Stande, Alter, der Körperkonstitution i des Kranken; dann berücksichtigt er dabei die Jahreszeit, die Zeichen des Tierkreises u. s. w. 2 und läßt die Wirkung bei dem einen durch Ruhe, bei dem anderen durch Bewegung unterstützen.

Ein Zeichen für die hohe Bedeutung dieser Zeit ist das Streben, die Art und Weise zu ergründen, wie die Arzeneimittel auf den menschlichen Organismus ihre Wirkung ausüben, wobei die Hippokratiker zu eigentümlichen Anschauungen gelangten.

Als Elemente, aus denen alle Körper bestehen, betrachten sie Wasser, Erde, Luft und Feuer, welchen die vier Principien des Feuchten, Trocknen, Kalten und Warmen entsprechen. Diese werden im Körper des Menschen repräsentiert durch das Blut, den Schleim, die gelbe und schwarze Galle.3 Wenn diese vier Bestandteile in der richtigen Mischung und Beschaffenheit sich befinden, so ist der Mensch gesund, andernfalls ist er krank. 4 Jede Krankheit beruht auf der Alteration einer dieser Flüssigkeiten, und um sie zu beseitigen, muß auf die betreffende Abweichung hingewirkt werden, und zwar durch Mittel, welche den einzelnen Qualitäten entsprechen. Wenn also jemand an der Galle oder am Schleim leidet, so wird ihm ein Medikament gegeben, welches darauf wirkt, und er wird Galle oder Schleim brechen;5 wird ihm aber von dem Mittel übermäßig gegeben, so wird er auch die anderen nicht verwandten Flüssigkeiten entleeren, und, nachdem das reine Blut abgegangen ist, sterben.6 (Fortsetzung folgt.)

## Kleine Mitteilungen von E. Reichardt. Zinkstaub.

Derselbe wird jetzt zu mannigfachen Zwecken verwendet, nicht nur zur Reduktion bei chemischen Zersetzungen, sondern auch vielfach im Gewerbe.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> de loc. in hom. 55.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Aphorism. III u. IV.

<sup>8</sup> de nat. human. 5.

<sup>4</sup> l. c. 6.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> l. c. 8.

<sup>6</sup> l. c. 10.

Die hierbei beobachtete geringere Wirksamkeit war Anlafs, eine Untersuchung auf andere, vielleicht auch verfälschende, Bestandteile vorzunehmen.

Die chemische Untersuchung ergab in 100 Teilen:

| Zink         |           | <br>92,92 |
|--------------|-----------|-----------|
| Blei         |           | <br>2,46  |
| Cadmium      |           | <br>3,10  |
| Unlöslich in | Salzsäure | <br>0,40  |
|              |           | <br>98,88 |

Das noch Fehlende war Kohlensäure, welche in dieser verhältnismäßig geringen Menge vorhanden war. Das Unlösliche bestand aus 0,24 Sand und 0,16 verbrennlicher Substanz, wahrscheinlich Kohle.

Der Zinkstaub enthielt demnach nur die zu erwartenden mit verflüchteten Metalle, zeichnete sich aber durch einen sehr hohen Gehalt von Cadmium aus.

### Verfälschte Bleiglätte.

Dieselbe hatte das Ansehen der gewöhnlichen Glätte, war aber nicht zur Glasur zu gebrauchen, indem sie zusammenschmolz und sich nur stellenweise mit dem gebrannten Thongefäß vereinte. Die chemische Untersuchung ergab bei Einwirkung von verdünnter Salpetersäure einen unlöslichen Rückstand. Da derselbe etwas tiefer rot gefärbt war, wurde nochmals mit verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von etwas Oxalsäure erwärmt, um etwa vorhandene Mennige zu zersetzen. Die Farbe blieb jedoch auch dann.

Der Rückstand bestand aus Schwerspat in sehr fein zerteiltem Zustande, und zwar wurden gefunden:

|            | I.    | П.    |
|------------|-------|-------|
| Bleioxyd   | 79,50 | 80,20 |
| Schwerspat | 14,55 | 14,55 |
| Verlust    | 5.95  | 5.25. |

Die weitere Untersuchung ergab, daß nur Spuren von Wasser (Glühverlust) vorhanden waren, dagegen enthielt die salpetersaure Lösung nach Fällung des Bleies viel Kieselsäure und Thonerde, und die rote Farbe rührt her von Bolus, welcher, um das sonst vielleicht sichtbare farblose Schwerspatpulver zu verdecken, vielleicht schon vor der Zumischung demselben zugesetzt worden.

## B. Monatsbericht.

## Allgemeine Chemie.

Synthese von Ketonsäuren. R. Otto und Jul. Tröger gelang die Synthese von Ketonsäuren durch Einwirkung von Säurechloriden auf Propionitril bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Aus einem Gemische von Nitrilen der Fettsäuren und Chloranhydriden derselben bilden sich bei Gegenwart von Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> unter Abspaltung von Salzsäure Nitrile von

Ketonsäuren.

Trägt man in ein Gemenge von etwa gleichen Teilen Propionitril und Propionylchlorid Aluminiumchlorid in kleinen Anteilen ein, so geht die Reaktion unter Erwärmung vor sich. Läßt man darauf die Reaktionsmasse in einer flachen Schale zur Verflüchtigung bezw. langsamen Zersetzung des noch vorhandenen unzersetzten Nitrils und Chlorids einige Zeit an der Luft stehen und fügt darauf eine angemessene Menge Wasser hinzu, so erhält man einen dicken Brei, der auf dem Filter Krystalle zurückläßt, welche durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Weingeist unter Zusatz von Tierkohle unschwer gereinigt werden können. Die so erhaltenen kleinen seidenglänzenden Krystalle schmelzen bei 152° bis 153°, sind wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser und in Alkohol löslich. Sie haben die Zusammensetzung des Amids einer Propionylpropionsäure und entstehen durch die Einwirkung des Wassers auf das Nitril, welches ursprünglich gebildet wurde gemäß der Gleichung:

 $\mathrm{CH_3}$  ,  $\mathrm{CH_2CN}+\mathrm{CICO}$  ,  $\mathrm{CH_2}$  ,  $\mathrm{CH_3}=$   $\mathrm{HCl}+\mathrm{CH_3}$  ,  $\mathrm{CH}$  ,  $\mathrm{CO}$  ,  $\mathrm{CH_2}$  ,  $\mathrm{CH_3}$  .

CN

(Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 1455.)

Über Pentacetyldextrose berichten Emil Erwig und Wilhelm Koenigs, welche dieselbe leicht durch Acetylierung von reinem Traubenzucker mittels Essigsäureanhydrid unter Gegenwart von etwas Chlorzink darstellten. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol, unter Zusatz von etwas Tierkohle, wird die Pentacetyldextrose  $C_6H_7O(OC_2H_3O)_5$ 

in reinen, bei 111 bis 1120 schmelzenden Krystallen erhalten.

Diesé Bildung der Pentacetyldextrose ist ein fernerer direkter Beweis für die Fünfatomigkeit des Traubenzuckers bezw. für die Anwesenheit von fünf Hydroxylgruppen in demselben. Bisher waren als direkte Beweise nur bekannt die Acetochlorhydrose des Traubenzuckers  $C_6H_7O(OC_2H_3O)_4Cl$  und die Acetonitrose desselben  $C_6H_7O(OC_2H_3O)_4ONO_2$ , welche aber beide nur sehr schwer in reinem, krystallisiertem Zustande zu erhalten sind. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 1464.)

Titan. Im weiteren Verlaufe ihrer Untersuchungen über das Titan und dessen Verbindungen besprechen Th. König und O. von der Pfordten folgende neue Chloride, welche sich vom Tetrachlorid ableiten:

 $\begin{array}{llll} \operatorname{TiCl}_4 \ldots & . & . & . & . \\ \operatorname{TiCl}_3(\operatorname{OH}) & . & . & . & . \\ \operatorname{TiCl}_2(\operatorname{OH})_2 & . & . & . & . \\ \operatorname{Dichlorid} \ \operatorname{der} \ \operatorname{Titans\"{a}ure}, \\ \operatorname{TiCl}(\operatorname{OH})_3 & . & . & . & . \\ \end{array}$ 

Das diese Reihe abschliefsende Orthotitansäurehydrat Ti(OH)<sub>4</sub> ist nicht bekannt; beim Austritt des letzten Chloratoms entsteht ein wasserärmeres Hydrat. Diesen Beziehungen entsprechen die Eigenschaften der Ver-

bindungen vollkommen, welche zwischen denen des Tetrachlorids und der Titansäure liegen. TiCl<sub>4</sub> ist eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche zwar unter gewissen Bedingungen mit Wasser eine klare Lösung bildet, im allgemeinen jedoch lebhaft dadurch zersetzt wird. Die Titansäure ist farblos und ganz unlöslich in Wasser; das Hydrat gibt sein Wasser erst bei über  $100^{\circ}$  liegenden Temperaturen ab. Die drei Chloride sind sämtlich feste Körper, und zwar sind das Tri- und Dichlorid farblos mit gelblichem Ton, das Monochlorid vollkommen farblos. Die beiden ersteren sind sehr hygroskopisch, das Monochlorid dagegen nicht oder doch nur sehr schwach. Das Monochlorid ist auch nicht in Alkohol und Äther löslich, wohl aber die beiden ersteren.

Auch mit der Lösung der Frage der Konstitution des Titaneisens beschäftigten sich die Verfasser und kamen zu dem Resultate, daß es unmöglich ist, auf chemischem Wege das Vorhandensein von  $\mathrm{Ti}_2\mathrm{O}_3$ , dessen Gegenwart von verschiedenen Forschern behauptet wird, in dem Minerale nachzuweisen oder dasselbe zu isolieren. Die Analyse ergibt als wesentliche Bestandteile Titansäure  $\mathrm{TiO}_2$  und Eisenoxydul. Vom chemischen Standpunkte hat man weder Ursache noch Berechtigung, statt dessen die Gegenwart von  $\mathrm{Ti}_2\mathrm{O}_3$  und  $\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$  anzunehmen. Alle Beobachtungen begründen vielmehr die Formel Fe $\mathrm{TiO}_3$ . (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 1485.)

Über Phloroglucingerbsäure berichtet H. Schiff. Wie derselbe bereits vor einiger Zeit nachwies, entsteht diese mit der Gerbsäure isomere Säure beim Behandeln der mit der Gallussäure isomeren Phloroglucincarbonsäure mit Phosphoroxychlorid. Um die Phloroglucingerbsäure, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>9</sub>, möglichst rein zu erhalten, muß ein großer Überschufs von Phosphoroyxchlorid angewandt und die Temperatur nur sehr allmählich von 60 bis etwa 90° gesteigert werden. Die rot gefärbte Phloroglucingerbsäure verdankt ihre Farbe einer geringen Menge eines Körpers, welcher zwar in reinem Wasser nicht löslich ist, sich aber wie das Eichenphlobaphen in der Lösung der entsprechenden Gerbsäure auflöst. Man kann den roten Körper erhalten, wenn man die Phloroglucingerbsäure im Luftbade auf 160 bis 175° erhitzt, wobei sie sich allmählich zersetzt. Das rotbraune Produkt der Überhitzung wird mit Wasser ausgezogen, der Rückstand mit verdünntem Ammoniak aufgenommen und filtriert. Aus dem ammoniakalischen Filtrat fällt Salzsäure ein rotbraunes Pulver, welches man nochmals in Ammoniak löst und dann durch Salzsäure fraktioniert fällt. Die mittleren Fällungen stellen dann eine rote Verbindung dar, welche sich in verdünnten Alkalien leicht zu einer rotbraunen, stark violett bis blau fluore scierenden Flüssigkeit löst.

Schiff bezeichnet die Verbindung als Phlorotanninrot. Krystallisiert konnte sie aus keinem der üblichen Lösungsmittel erhalten werden, sie entspricht in ihrer Zusammensetzung der Formel  $C_{14}H_8O_6$  und  $C_{14}H_{10}O_6$ , was noch nicht zweifellos entschieden ist. Sie wird leicht reduziert, z. B. beim Schütteln der alkalischen Lösung mit Zinkstücken oder besser mit Natriumamalgam. Die farblos gewordene Lösung färbt sich an der Luft rasch wieder braun, und Oxydation wie Reduktion können in kurzer Zeit mehrmals wiederholt werden.

Beim Kochen des Phlorotanninrots mit Essigsäureanhydrid kann leicht das Acetylderivat dargestellt und durch Krystallisation aus Alkohol

in gelben Blättern und Schuppen erhalten werden.

Durch Kochen mit Ätzkali und Jodäthyl in weingeistiger Lösung wird das Äthylderivat erhalten, dessen alkoholische Lösung dunkelgrün fluoresciert, besonders auf Zusatz von etwas Ammoniak. (Liebig's Annalen d. Chemie 1889, Bd. 252, p. 87.)

Ätherische Öle. In der Fortsetzung seiner eingehenden Untersuchungen über die Terpene und sonstigen Bestandteile ätherischer Öle gibt O. Wallach nachstehende Beobachtungen:

 Lorbeerblätteröl. Dasselbe besteht zum weitaus größten Teile aus Cineol, so daß dieses aus dem Lorbeerblätteröl leicht im Zustande vollkommener Reinheit zu erhalten ist. Nebenbei geringe Mengen Pinen.

2. Lorbeerbeerenöl. Dasselbe enthält gleichfalls Pinen neben

viel Cineol.

3. Olibanumöl. Der von Kurbatow zuerst rein dargestellte Kohlenwasserstoff desselben, das Oliben, ist identisch mit dem Links-Pinen. Außerdem enthält es in kleiner Menge Dipenten.

4. Elemiöl enthält erhebliche Mengen Rechts-Phellandren und Dipenten, ferner größere Mengen höher siedender Anteile, und zwar neben Polyterpernen sauerstoffhaltige Produkte, bezüglich deren eine nähere Untersuchung noch nicht erfolgt ist.

5. Salbeiöl. Dasselbe besteht in seinen niedrig siedenden Anteilen aus einem Gemenge von Cineol und Pinen. Der Hauptteil des Öles besteht aber aus dem zwischen 201 und 204° siedenden "Salviol", welches noch näher untersucht werden soll.

(Liebig's Annalen d. Chemie 1889, Bd. 252, p. 94.)

Halogensubstituierte Toluole und Benzoësäuren. C. Willgerodt und H. Salzmann haben eine große Zahl von halogensubstituierten Toluolen und Derivaten derselben dargestellt und durch Oxydation in die entsprechenden Benzoësäuren übergeführt, von denen einige erwähnt sein mögen. Als Halogenüberträger fungierte metallisches Eisen, durch dessen Anwendung Verfasser so befriedigende Resultate erzielten, daß sie dasselbe für solche Zwecke bestens empfehlen.

Monochlor-p-bromtoluole. Die Chlorierung von Parabromtoluol erfolgte schnell und leicht. Durch Oxydation des Produktes mit verdünnter 20 proz. Salpetersäure wurden die Monochlorbrombenzoësäuren erhalten, und zwar die bei 156° schmelzende Orthochlorparabrombenzoësäure und bei 170° schmelzende Metachlorparabrom-

benzoësäure.

Dichlorparabromtoluol wurde erhalten, indem dem p-Bromtoluol so lange Chlor zugeführt wurde, bis das zuerst flüssig gewordene Chlorierungsprodukt in eine feste Masse übergegangen war.  $C_6H_2Cl_2BrCH_3$  bildet spießförmige, glänzende, bei  $87^{\circ}$  schmelzende Nadeln, welche in Äther, Benzol, Chloroform leicht löslich sind.

Bei der Oxydation mit 20 proz. Salpetersäure geht es in Dichlorbrombenzoësäure  $C_6H_2Cl_2BrCO_2H$  über, deren Baryumsalz in langen,

schön ausgebildeten Nadeln mit 3 Mol. Wasser krystallisiert.

Das Silbersalz krystallisiert in breiten, meist rosettenförmig zusammen-

gelagerten Nadeln.

Trichlorparabromtoluol. Bei längerer Chlorierung des Parabromtoluols geht das feste Dichlorprodukt allmählich in eine, schon bei gelinder Wärme sich verflüssigende Masse über, die bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam wieder erstarrt. Das Trichlorprodukt geht bei der Destillation zwischen 265 bis 275° über, es konnte jedoch nicht in Krystallen von konstantem Schmelzpunkte erhalten werden, so daß jedenfalls ein Gemisch isomerer Trichlor-p-bromtoluole vorlag von der allgemeinen Formel C<sub>6</sub>HCl<sub>3</sub>BrCH<sub>3</sub>. Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure geht es in bei 162° schmelzendes Nitrotrichlorparabromtoluol C<sub>6</sub>(NO<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub>BrCH<sub>3</sub> über.

Die Oxydation mit 20 proz. Salpetersäure verläuft erheblich schwieriger, als bei den vorhin erwähnten; sie führt zur Trichlorbrombenzoësäure C<sub>6</sub>HCl<sub>3</sub>BrCO<sub>2</sub>H, welche in kochendem Wasser schwer löslich ist und daraus in bei 152° schmelzenden Nadeln krystallisiert.

Tetrachlorparabromtoluol C6Cl4BrCH3 wird bei der Chlorierung bei 300 bis 310° als sehr schwer schmelzbares Produkt erhalten. Aus heißen alkoholischen Lösungen krystallisiert es in feinen, bei 2130

schmelzenden Nadeln.

Die Tetrachlorparabrombenzoësäure C<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>BrCO<sub>2</sub>H wird durch Oxydation des Tetrachlorproduktes mit 20 proz. Salpetersäure erhalten, die aber so schwierig verläuft, daß selbst bei 50 stündiger Erhitzung auf 200 bis 220° nur sehr geringe Mengen derselben erhalten werden. Sie schmilzt bei 1980 und ist von allen Chlorbrombenzoësäuren am schwersten löslich. (Journ. f. prakt. Chemie 1889, p. 465.)

Makassaröl. L. van Itallie, welcher vor einiger Zeit über die Zusammensetzung des Makassaröls berichtet hatte, bemerkt, daß er damals vergessen habe, mitzuteilen, dass in demselben auch Spuren von Cyanwasserstoff vorkommen. Er hofft, bald darüber berichten können, in welcher Form der Cyanwasserstoff in dem das Öl liefernden Samen von Schleicheria trijuga anwesend ist. (Nederl. Tijdschr. v. Pharm., Chem. en Toxikol, 1889, p. 180,)

Verfälschung von Cremor Tartari. Wefers Bettink berichtet über einen verfälschten Cremor Tartari, der nicht weniger als 18 Proz. Gyps und 20 Proz. weinsaures Calcium enthielt. Da diese Ware dem Großhandel entstammte, so lenkt er die Aufmerksamkeit auf diese Verfälschung. (Nederl. Tijdschr. v. Pharm., Chem. en Toxikol, 1889, p. 180.)

Quantitative Untersuchung von Spanischen Fliegen. J. B. Nagelvoort empfiehlt zur quantitativen Bestimmung des Cantharidingehaltes der Spanischen Fliegen folgendes Verfahren: 10 g Canthariden werden angefeuchtet mit einer 10 proz. Sodalösung und 6 Stunden lang damit maceriert. Dann wird die Masse angesäuert mit Salzsäure, in einen Soxhlet'schen Apparat gebracht und mit siedendem Chloroform (50 ccm etwa) extrahiert. Das Chloroform wird verdampft, der Rückstand mit Schwefelkohlenstoff abgewaschen, dann auf ein Filter und durch Übergießen mit kochendem Chloroform wieder in Lösung gebracht. Das Filtrat hinterläßt nach dem Verdampfen des Chloroforms das Cantharidin, welches getrocknet und gewogen wird. (Nederl. Tijdschr. v. Pharm., Chem en Toxikol. 1889, p. 207.)

### Therapeutische Notizen.

Agaricinsäure. Dieselbe wurde zuerst 1870 von Fleury in krystallinischem Zustande aus dem Lärchenschwamm dargestellt; später, 1883, isolierte auch E. Jahns aus demselben außer mehreren anderen Stoffen, ebenso Schoonbrodt, eine zweibasische, dreiatomige, der Apfelsäure homologe Säure von der Formel:

$$\mathrm{C_{14}H_{27}(OH)} \, {\overset{\mathrm{COOH}}{\mathrm{COOH}}}$$
 .  $\mathrm{H_2O}$ 

Schmieder bestätigte diese Angaben und Fr. Hofmeister wies nach, daß von den zahlreichen im Lärchenschwamm enthaltenen Körpern nur dieser Agaricinsäure die schweißvermindernde Wirkung zukomme. Die bisher im Handel unter dem Namen "Agaricin" oder Agarikus-

säure vorkommenden, zu therapeutischen Zwecken benutzten, Präparate

waren jedoch keine reinen Produkte, denn Hofmeister fand in dem Agaricin des Handels einen von Schmieder als "Agarikol" bezeichneten physiologisch gänzlich unwirksamen Körper als Verunreinigung, während die käufliche Agarikussäure eine Beimengung des sogenannten "roten Harzes" enthielt, welches wahrscheinlich der Träger der abführenden

Wirkung des Lärchenschwammes ist.

Die reine Agaricinsäure stellt ein weißes, seidenglänzendes, leichtes Krystallmehl dar, welches, unter dem Mikroskop betrachtet, aus einseitigen, tafelförmigen Krystallen besteht und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert sich in büschelförmig gruppierten Nadeln oder Rosetten abscheidet. Der Schmelzpunkt liegt bei 1380 (Hofmeister). Die freie Säure ist in kaltem Wasser wenig, dagegen ziemlich gut in kochendem Wasser löslich. Aus der stark schäumenden Lösung scheidet sich beim Erkalten die Säure wieder in fein krystallinischem Zustande ab. Die Verbindungen der Agaricinsäure mit den Alkalien sind leicht, die mit den Schwermetallen dagegen unlöslich. Die Agaricinsäure findet ebenso wie das Atropin zur Unterdrückung pathologischer Schweiße therapeutische Verwendung und war es daher von Interesse, festzustellen, ob die Gleichartigkeit der Wirkung nur auf die Beeinflussung der Schweißsekretion beschränkt sei oder ob auch nach anderer Richtung hin eine Übereinstimmung in der Wirkung bestehe. Die physiologischen Untersuchungen von Hofmeister haben ergeben, dass die Agaricinsäure zwar nicht zu den sehr giftigen Substanzen gerechnet werden kann, daß sie aber auch nicht indifferent erscheint. Örtlich wirkt sie stark reizend, bei subcutaner Injektion bewirkt sie eine ausstrahlende Entzündung mit Ausgang in Eiterung; innerlich dargereicht in Dosen von 0,5 bis 1,0 g ruft sie Erbrechen und Durchfall hervor. Die entfernte Wirkung besteht bei Kaltblütern in allmählich zunehmender Lähmung, Schwächung der Herzthätigkeit und Herabsetzung bis gänzlicher Unterdrückung der Hautsekretion. Die gleichzeitige Anwendung von Atropin ist auf die Herzwirkung ohne Einfluß. Die Agaricinsäure vermag nicht wie das Atropin ein durch Muskarin in Stillstand versetztes Froschherz wieder zum Schlagen zu bringen. Bei Warmblütern kommt es nach innerlicher Dar-reichung der reinen Säure wegen der langsamen Resorption derselben zu keinen schweren Erscheinungen. Mydriatische Wirkung besitzt die Agaricinsäure nicht. Die Beeinflussung der Schweißsekretion ist keine centrale, sondern Folge einer Wirkung auf den secernierenden Apparat.

Es besteht daher eine Ähnlichkeit in der Wirkung zwischen Agaricinsäure und Atropin nur in Bezug auf die Schweißsekretion. Quantitativ verhalten sich beide Substanzen sehr ungleich. Nach Pröbsting soll die Wirkung der Agaricinsäure ungefähr zwanzigmal geringer als die des Atropins sein, Hofmeister schätzt dieselbe noch niedriger ein. Für die Praxis ergibt sich aus Hofmeister's Untersuchungen, daß für therapeutische Zwecke nur reine Agaricinsäure zu verwenden ist, daß die Furcht vor brechen- oder durchfallerregender Wirkung bei interner Anwendung derselben übertrieben ist und daß subcutane Injektionen des löslichen Natronsalzes, wegen der örtlich reizenden Eigenschaften, zu vermeiden sind. (Therap. Monatsh. 1889, 6.)

#### Vom Auslande.

Antifebrin empfiehlt Newth äußerlich mit Lanolin oder Vaselin anzuwenden, wo es sich um hartnäckige, irritable Geschwüre handelt. Antifebrin lindert den Schmerz und verhütet Entzündungen; auch in Fällen von Psoriasis hat Newth durch Antifebrin im Verein mit Queck-

silberpräparaten vorzügliche Erfolge erzielt. Er versuchte Antifebrin ferner bei Erythem, Erysipelas, Ekzem, Herpes, Urticaria und anderen mit Entzündungserscheinungen verbundenen Krankheiten und hat durchweg gute Resultate gehabt. (Lancet, durch Therap. Gaz. May 15. 1889, p. 358.)

Über die auf nassem Wege dargestellten Oxydverbindungen des Mangans, von M. A. Gorgeu. Das vermittelst eines Überschusses von Mangansalz in Lösung gebrachte Manganhydroxydul liefert durch die Einwirkung des Luftsauerstoffs ein Manganit von der Zusammensetzung MnO<sub>2</sub>, 2MnO mit wechselnden Mengen II<sub>2</sub>O. Dieses Manganit nimmt bei gewöhnlicher Temperatur langsam noch soviel Sauerstoff auf, daß schliefslich ein Manganit von der Formel MnO., MnO resultiert.

Das Manganhydroxydul besitzt in alkalischer Lösung die Fähigkeit, in Berührung mit Luft und noch mehr in Berührung mit Sauerstoff beträchtliche Mengen letzteren Gases zu absorbieren; bei Gegenwart eines Überschusses von Kalk oder Baryt kann sich so ein Mangansuperoxyd bilden, welches bis zu 17 Proz. mehr Sauerstoff enthält, als das Manganhydroxydul. (Die Regenerierung des Braunsteins nach dem Verfahren von

Weldon beruht auf dieser Eigenschaft des Manganhydroxyduls.)

Einwirkung der Luft auf Mangansalzlösungen. Neutrale, mäßig konzentrierte, wässerige Mangansalzlösungen (Sulfat, Chlorid, Acetat, Nitrat etc.) trüben sich beim Stehen an der Luft (in Berührung mit Wasserstoff entsteht keine Trübung). Im Lichte geht der Prozess bedeutend rascher vor sich, die abgeschiedenen Niederschläge, die übrigens verhältnismäßig sehr gering sind (nur 1 bis 7 Tausendstel des in Lösung befindlichen Mangans), sind Manganite von der Formel MnO2, MnO bei den drei erstgenannten Salzen; beim Nitrat ist der Niederschlag reicher an Sauerstoff und entspricht annähernd der Formel 3MnO<sub>2</sub>, 2MnO.

Einwirkung von Jod, Brom und Chlor auf Manganoxydul und Manganoxy dulsalze. Jod wirkt in Form von gesättigter Jodjodkaliumlösung nur schwach auf Manganhydroxydul  $[Mn(OH)_2]$  ein, zersetzt kaum das Mangancarbonat und ist ohne Einfluss auf das Acetat

sowie die Mangansalze mit stärkeren Säuren.

Chlor wirkt energisch auf das Manganoxydul ein; unter Bildung einer Reihe von Zwischenprodukten entsteht schliefslich Mangansuperoxyd. Beobachtet wurden drei Übergangsprodukte mit den Formeln MnO, MnO<sub>2</sub> - MnO,  $4(\text{MnO}_2)$  und MnO,  $5(\text{MnO}_2)$ .

Die Einwirkung des Broms ist analog der des Chlors, jedoch im allgemeinen eine schwächere. (Ac. d. sc. 108, p. 948, 1889, durch Journ. de

Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 595.)

Über die Umwandlungsgeschwindigkeit der Metaphosphorsäure bei Gegenwart von Säuren und Alkalien berichtet Paul Sabatier. Nach den Angaben Graham's wird die Umwandlung der Metaphosphorsäure bei Gegenwart anderer Säuren beschleunigt. Verfasser bestätigt diese Angaben für die Gegenwart starker Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure etc., fand aber, dass organische Säuren, wie z.B. die Essigsäure,

verzögernd auf die Umwandlung einwirken.

Die Gegenwart von Alkalien wirkt ebenfalls verzögernd auf die Umwandlung ein, dieselbe fand in einer mit Kali genau gesättigten Lösung bei einer Temperatur von  $0^{\circ}$  überhaupt nicht statt, erst bei  $43.5^{\circ}$  trat eine langsame Umwandlung ein, während durch längeres Kochen schließlich eine vollständige Umwandlung herbeigeführt wurde. In nur teilweise gesättigter sowie in übersättigter Lösung wurde ebenfalls eine Verzögerung beobachtet. (Ac. de sc. 108, p. 804, 1889, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 591.)

Untersuchungen über einige neue Metallsulfide von Arm. Gautier und L. Hallopeau. In einer früheren Arbeit (s. Ref. Archiv Mai<sup>2</sup> 1889. p. 473) hat Arm. Gautier über die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Thone berichtet, und als Fortsetzung hierzu teilen nun die Verfasser ihre Untersuchungen über die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffdampfes

bei hoher Temperatur (1400°) auf einige Metalle mit.

1. Einwirkung von CS<sub>2</sub> auf rotglühendes Eisen. Nach mehrstündiger Einwirkung ist das Eisen mit einer schwarzen, wahrscheinlich aus FeC2 bestehender, Schicht bedeckt, während sich darunter eine sehr widerstandsfähige, krystallinische, gelblich-graue, wie Bronze glänzende Schmelze von der Zusammensetzung Fe<sub>4</sub>S<sub>3</sub> gebildet hat. Das Sulfid Fe<sub>4</sub>S<sub>3</sub> besitzt bei 0<sup>o</sup> die Dichte 6,957 und die Härte 3,8; an der Luft verändert es sich nicht und es oxydiert sich selbst bei Rotglut nur schwierig. Es ist kein Gemenge von 3 FeS + Fe; es ist vollständig krystallisiert und homogen, sein graues metallglänzendes Pulver hat keine Ähnlichkeit mit der schwarzen Farbe des gepulverten Ferrosulfids.

2. Einwirkung von CS2 auf Mangan. Beim Erhitzen von Mangan in trockenen Schwefelkohlenstoffdampf auf eine Temperatur von 1400° bedeckt sich das Metall, ohne zu schmelzen, mit einer schwärzlichen Schicht, die langsam dicker wird und nach dem Erkalten leicht von dem Metallblock abgeklopft werden kann. Dieselbe zeigt einen krystallinischen Bruch und liefert ein olivengrünes Pulver, welches das Wasser selbst beim Kochen nicht zerlegt und zum größten Teil aus Mangansulfid MnS besteht, dem ein kohleartiger Körper von der Zusammensetzung MnC<sub>2</sub> beigemengt ist. Unter dem Mikroskop zeigt sich letzterer in Form

kleiner glänzender Oktaeder.

3. Durch die Einwirkung von CS<sub>2</sub> auf Mangansilicat (Rhodanit) bei Weißglühhitze gelangten die Verfasser zu einem neuen Mangansulfid von der Formel Mn<sub>3</sub>S<sub>4</sub> in Form einer graublauen Masse, der noch geringe Mengen von Calciumsilicat beigemengt waren. Das Mangansulfid Mn<sub>3</sub>S<sub>4</sub> ist ein leicht pulverisierbarer Körper von halbmetallischem Aussehen; er zerlegt kaltes Wasser langsam, heißes Wasser rasch unter Entwickelung von H2S und Bildung eines Manganoxydhydrats, während hingegen das Mangansulfür MnS nicht auf das Wasser einwirkt. Stark verdünnte Säuren lösen Mn<sub>3</sub>S<sub>4</sub> sehr rasch in der Kälte auf; Alkalisulfhydrate rufen in diesen Lösungen einen grünlich-schwarzen Niederschlag hervor. (Ac. de sc. 108, p. 806, 1889, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889. p. 593.)

Die Trennung von Kobalt und Nickel nach Oxydation in ammoniakalischer Lösung wird von Adolphe Carnot vermittelst Brom oder Wasserstoffsuperoxyd bewerkstelligt. Bei Anwendung von Brom wird eine saure (salmiakhaltige) kalte Metallsalzlösung in Anwendung gebracht, dieselbe mit Brom versetzt und dann mit Ammoniak übersättigt. Es tritt eine lebhafte Gasentwickelung ein und die Lösung nimmt eine hellrote Farbe an, wenn nur Kobalt zugegen ist, eine violette Farbe, wenn beide Metalle vorhanden sind. Bei Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd kann dieses sowohl vor als nach der Übersättigung mit Ammoniak zugesetzt werden, auch hier wird vorteilhaft mit nicht erwärmten Lösungen gearbeitet. Es tritt zunächst eine braune Färbung auf, die nach einigen Minuten in purpurrot und schliefslich in hellrot oder violettrot je nach der Menge des anwesenden Nickels übergeht. Durch Zusatz eines genügenden Überschusses von Kalilauge zur kalten Lösung fällt dann die gesamte Nickelmenge mit etwas Kobalt aus. Der Niederschlag wird wieder aufgelöst und noch zweimal in gleicher Weise ausgefällt. Man erhält schliefslich eine Nickelfällung, die keine wägbaren Mengen von Kobalt mehr enthält.

Die gesamte Kobaltmenge kann aus den ammoniakalischen Lösungen entweder durch Kochen oder durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium ausgefällt werden. (Ac. de sc. 108, p. 741, 1889, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XX, No. 1, 1889, p. 26.)

Umwandlung des Nitrokampfers in Nitrosokampfer, von P. Cazeneuve. Durch Reduktion mit Zinkkupfer gelang es dem Verfasser, den Chlornitrokampfer in Nitrosokampfer überzuführen. Eine Auflösung von 300 g Chlornitrokampfer in 1500 g 93proz. Alkohol wird mit Zinkkupfer (aus einer Auflösung von 100 g Kupfersulfat und 600 g gekörntem Zink dargestellt) eine halbe Stunde lang gekocht, hierauf filtriert und das Filtrat fast bis zur Trockne verdunstet. Nach dem Erkalten sammelt man den abgeschiedenen grünlichen Niederschlag (ein Gemenge aus Nitrosokampfer und Kupferoxychlorid), derselbe wird mit kaltem Alkohol abgewaschen und vom Kupfersalze durch warme verdünnte Salzsäure befreit. Die weiße zurückbleibende Masse wird zweimal aus heißem 93 proz. Alkohol umkrystallisiert.

Der Nitrosokampfer  $C_8 H_{14}$   $C_{O}$  ist in Wasser unlöslich, wenig

löslich in kaltem Alkohol, leichter löslich in heißem Alkohol und Benzin. Er ist im Gegensatz zum Nitrokampfer rechtsdrehend [a]D = +195. Er schmilzt nicht ohne Zersetzung, bei  $180^{\circ}$  wird er plötzlich grün und zersetzt sich unter Aufblähen. Beim Aufwerfen auf ein glühendes Platinblech detoniert er,

Rauchende Salpetersäure und Salpeterschwefelsäure zerlegen den Nitrosokampfer fast theoretisch in Kampfersäure und Kampfersäureanhydrid.

$$2 \begin{bmatrix} C_8 H_{14} < \begin{matrix} CNOH \\ I \\ CO \end{matrix} \end{bmatrix} + 6HNO_3 =$$

$$4NO + 4NO_2 + C_8 H_{14} (CO_2 H)_2 + C_8 H_{14} < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > O + 3H_2 O.$$

(Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 520.)

Über den Ursprung der Bronze und das Scepter des ägyptischen Königs Pepi I., von Berthelot. Viele Archäologen sind der Ansicht, daß der sogenannten Bronzezeit eine Kupferzeit vorangegangen ist, und stützen dieselbe auf die Thatsache, daß eine Reihe alter Objekte, wie Waffen, Werkzeuge etc., aus reinem Kupfer hergestellt worden war. Da jedoch die Angabe über Alter und Ursprung dieser Gegenstände meistens sehr zweifelhaft waren, so versuchte Verfasser, zu seinen Untersuchungen Objekte von unzweifelhaft historischem Wert zu erhalten. Einer im Museum des Louvre aufbewahrten "Goudeah"-Figur, aus Tello in Mesopotamien stammend, wird ein Alter von 5 bis 6 Jahrtausenden zugeschrieben, dieselbe besteht nach der Analyse des Verfassers aus reinem Kupfer. In den Sammlungen des britischen Museums in London befindet sich das Scepter des Ägypterkönigs Pepi I., der 3500 bis 4000 Jahre vor unserer Zeitrechnung regierte. De Longpérier bezeichnete dasselbe als einen Bronzegegenstand, diese Ansicht wird aber durch die Analyse des Verfassers widerlegt. Mit vieler Mühe gelangte Berthelot durch Unterstützung des französischen Gesandten in London in den Besitz eines kleinen Stückchens aus dem Innern des Scepters (0,0248 g). Die genaue qualitative und quantitave Analyse ergab, daß es aus reinem Kupfer bestand und weder Zinn noch Zink, wohl aber eine zweifelhafte Spur von Blei enthielt. Es ist demnach die Ansicht berechtigt, daß zu

jener Zeit die Bronze in Ägypten noch nicht bekannt war und dass im alten Kontinent ebenso wie in Amerika eine Kupferzeit existiert hat. (Journ. de Pharm. et de Chin. T. XIX, 1889, p. 561.)

Maximaldosen einiger neueren mehr oder weniger toxisch wirkenden Arzeneimittel.

|                               | Maxima      | Maximaldose |  |  |
|-------------------------------|-------------|-------------|--|--|
|                               | Einzeldosis | pro die     |  |  |
| 1. stark wirkend:             |             |             |  |  |
| Erythrophloëin (hydrochlor.)  | 0,01        | 0,03        |  |  |
| *Hydrargyr. formamidat        | 0,03        | 0,10        |  |  |
| * " peptonat                  | 0,03        | 0,10        |  |  |
| " phenylic                    | 0,03        | 0,10        |  |  |
| " salicylic                   | 0,03        | 0,10        |  |  |
| Hyoscin. hydrobrom            | 0,001       | 0,003       |  |  |
| Hyoscyamin. sulfuric          | 0,001       | 0,003       |  |  |
| Nitroglycerin                 | 0,001       | 0,005       |  |  |
| Strophanthin und seine Salze. | 0,0005      | 0,003       |  |  |
| 2. wenig toxisch:             | 1           |             |  |  |
| Acetanilid                    | 1,00        | 3,00        |  |  |
| *Acidum perosmicum            | 0,015       | 0,05        |  |  |
| sozolicum                     | 0,015       | 0,05        |  |  |
| Aether bromat                 | 0,015       | 0,05        |  |  |
| Agaricin                      | 0,015       | 0,05        |  |  |
| Amylenhydrat                  | 4,00        | 8,00        |  |  |
| Cannabin. tannic              | 1,00        | 2,00        |  |  |
| Cannabinon                    | 0,10        | 0,30        |  |  |
| Cocaïn, hydrochlor,           | 0,10        | 0,30        |  |  |
| *Guyakol                      | 0,10        | 0,50        |  |  |
| Haschisch                     | 0,10        | 0,30        |  |  |
| Hydrochinon                   | 0,80        | 1,50        |  |  |
| Hypnon                        | 0,50        | 1,50        |  |  |
| Hydrargyrum tannic            | 0,10        | 0,30        |  |  |
| *Jodtrichlorid                | 0,20        | 1,00        |  |  |
| *Jodol                        | 0,20        | 1,00        |  |  |
| Kaïrin                        | 1,00        | 4,00        |  |  |
| Kalium osmicum                | 0,015       | 0,05        |  |  |
| *Methylal                     | 4,00        | 8,00        |  |  |
| *Pyridin                      | 4,00        | 8,00        |  |  |
| *Resorcin                     | 3,00        | 10,00       |  |  |
| Sparteïn. sulfuric            | 0,03        | 0,10        |  |  |
| Tinctura Strophanthi          | 1,50        | 5,00        |  |  |
| Sulfonal                      | 4,00        | 8,00        |  |  |
| *Thallin, sulfuric            | 0,50        | 1,50        |  |  |
| * , tartaric                  | 0,50        | 1,50        |  |  |

Die mit \* bezeichneten Arzeneimittel sind vor Licht geschützt aufzubewahren. (Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, Nr. 12, 1889, p. 581.)

Untersuchungen über das im amerikanischen Terpentinöl (von Pinus australis) vorkommende Australen machten Ph. Barbier und J. Hilt.

Das Australen ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von schwach terpentinähnlichem Geruch. Seine Dichte ist bei  $0^0 = 0.8789$ ;

sein Ausdehnungskoefficient im Mittel zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ} = 0,0010425$ . Drehungsvermögen [a]D =  $+22,85^{\circ}$ . Durch zweistündiges Erhitzen auf  $300^{\circ}$  geht es in das sogenannte Isoaustralen über, dessen Siedepunkt bei  $177,5^{\circ}$  liegt und dessen Drehungsvermögen [a]D =  $-8,38^{\circ}$  bei  $20^{\circ}$  ist. Durch weiteres Erhitzen auf  $300^{\circ}$  wird das einmal gebildete Isoaustralen nicht weiter verändert. Dasselbe stellt eine leicht bewegliche, farblose, nach Orangen riechende Flüssigkeit dar. Dichte bei  $0^{\circ} = 0,8593$ . Ausdehnungskoefficient 0,001017. (Ac. d. sc. 108, p. 519, 1889, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XX, Nr. 1, 1889, p. 34.)

Inkompatibilität von Johannisbeer- oder Limoniensyrup und vermittelst Natrium benzoicum löslich gemachtem Caffein. A. Raynau beobachtete bei der Bereitung eines Syrups, bestehend aus einer Auflösung von Caffein. pur. und Natrium benzoicum in Johannisbeersyrup, daßs zwar zunächst eine völlig klare Lösung entstand, daß aber beim Zurückbringen des leeren Glases letzteres lange nadelförmige Krystalle enthielt, die jedoch kein Caffein enthielten, wie Verfasser zuerst dachte, sondern aus Benzoësäure bestanden. Das benzoësaure Natrium wurde somit durch die Säuren (Weinsäure, Citronensäure) des Fruchtsyrups zerlegt und freie Benzoësäure abgeschieden. Durch Zusatz von etwas Natriumcarbonat zu obigem Syrup wurde die Abscheidung der Benzoësäure verhindert. (Bullet. de pharm. de Lyon, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XX, 1889, p. 15.)

Behandlung der Weinreben. Joulie empfiehlt zur Bekämpfung des Mehltaues der Weinreben folgende Vorschrift:

1 Teil Kupfersulfat, 2 Teile Ammoniumsulfat, 3 Natriumcarbonat.

5 kg dieser Mischung werden mit 10 l kochendem Wasser behandelt und zum Gebrauch noch 90 l Wasser zugesetzt.

Zur gleichzeitigen Bekämpfung von Oïdium, Anthracnose und Mehltau

schlägt Joulie folgende Mischung vor:

1 Teil Kupfersulfat, 2 Teile Eisenvitriol, 3 " Schwefel und 2 " Natriumcarbonat.

 $7^{1}/_{2}$  kg der Mischung werden mit 8 l<br/> kaltem Wasser versetzt und zum Gebrauch noch 100 l Wasser zugefügt. (Journ, de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 604.)

A. Müntz veröffentlicht eine Studie über das fruchtbar machende Wasser des Nils.

Das Nilwasser, während der Epoche des Steigens zu Kairo am 6. September 1888 entnommen, enthält im Kubikmeter aufgelöst:

 Stickstoff (als Nitrate)
 1,07 g

 Phosphorsäure
 0,40 "

 Kalium
 3,66 "

 Kalk
 48,00 "

Es ist somit ein zur Bewässerung gut geeignetes Wasser mit einem ziemlich hohen Kaliumgehalt. Dasselbe Wasser, während des Steigens im September (5 m über dem niedrigen Wasserstand) der Mitte des großen Nils in einer Tiefe von 0,6 m entnommen, enthält pro Kubikmeter 2,3 kg Schlamm suspendirt, der hauptsächlich aus Silicaten, Thonerde, Eisen und Kalium besteht.

100 Teile enthalten:

| Kieselerde        | <br> | ٠ | 53,07 |
|-------------------|------|---|-------|
| Thonerde          |      |   |       |
| Eisenoxyd         | <br> |   | 10,21 |
| Kalium            | <br> |   | 6,67  |
| Magnesium         |      |   |       |
| Calciumcarbonat   | <br> |   | 3,11  |
| Phosphorsäure     | <br> |   | 0,19  |
| Organische Stoffe | <br> |   | 2,84  |
| Wasser            | <br> |   | 7,41. |

Der Schlamm ist somit besonders reich an Kalium; das Calcium ist darin fast ganz als Carbonat enthalten, es mildert die Dichte der Thonerde und verleiht ihm die Eigenschaften fruchtbarer Erde. Der Schlamm wirkt nicht allein durch seine Bestandteile befruchtend auf den Boden ein, sondern auch durch die äußerste Feinheit seiner einzelnen Teilchen; dieselbe vergrößert die Oberfläche, unter welcher sich die der Pflanzenwelt nützlichen Stoffe den Lösungsmitteln des Bodens und der Einwirkung der Wurzeln darbieten.

Im ganzen enthält das Nilwasser während der Periode des Steigens

im September pro Kubikmeter:

| _             | in Lösung              | in Suspension |
|---------------|------------------------|---------------|
| Stickstoff    | <br>$1.07  \mathrm{g}$ | 3,00 g        |
| Phosphorsäure | <br>0.40 .             | 4,10          |
| Kalium        |                        | 150,00 .      |
| Kalk          |                        | 70,50 ,       |

(Ac. de sc. 108, p. 522, 1889, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 602.)

Alkoholische Gärung des Zuckerrohrsaftes. V. Marcano hat Versuche angestellt, ob in den tropischen Gegenden die alkoholische Gärung durch dieselben Fermente hervorgerufen wird und ob dabei dieselben Produkte gebildet werden wie bei uns in der gemäßigten Zone. Verfasser beobachtete zunächst die Gärung des Zuckerrohrsaftes und fand, daß dieselbe durch ein Ferment hervorgerufen wird, welches aus runden, sehr glänzenden, von Granulationen durchsetzten Zellen besteht, die einzeln auftreten und keine trauben- oder rosenkranzähnliche Anhäufungen bilden. Sie sind viel kleiner als die Bierhefezellen und verwandeln sich, wenn sie in zuckerreichere oder in Stärke- oder Dextrinlösungen gebracht werden, in ein Mycelium von filzigem Aussehen, dessen Fasern bald die ganze Flüssigkeit erfüllen.

Das Ferment ist morphologisch von dem Bierhefeferment verschieden und liefert auch andere Produkte. Seine größte Wirkung äußert das Ferment bei einer Temperatur von 30 bis 35°; es ist sehr empfindlich gegen eine Temperaturerniedrigung, schon bei 18 bis 20° wird die Gärung schwächer, die Flüssigkeiten neigen zur Säuerung und die Ausbeute an

Alkohol wird mittelmäßig.

Der Zuckergehalt der Lösungen übt einen ausgesprochenen Einflufs auf die Wirksamkeit des Ferments aus, dieselbe ist am größten, wenn die Lösungen einen Gehalt von 18 bis 19 Proz. Zucker besitzen, das heißt, wenn sie der durchschnittlichen Konzentration des Zuckerrohrsaftes entsprechen.

Als Endprodukt der Gärung des Zuckerrohrsaftes wird ein Zuckerrohrspiritus erhalten, der sich von anderen industriellen Branntweinen

hauptsächlich in drei Punkten unterscheidet:

1. durch den Gehalt beträchtlicher Mengen von Methylalkohol,

2. durch die Abwesenheit der höheren Alkohole, und

3. durch die Anwesenheit einer eigentümlich riechenden, öligen, in Wasser unlöslichen Säure.

Letztere ist löslich in Alkohol und Äther und bildet mit den Alkalien feste, in verdünntem Alkohol unlösliche Salze. (Ac. de sc. 108, p. 955, 1889, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 598.)

Über das anstatt Chloroform als Anästheticum Verwendung findende Methylenchlorid teilt J. Regnauld einige Beobachtungen mit. Verfasser erkennt zwar das Methylenchlorid als Anästheticum an, fand aber im Gegensatze zu den Angaben Sir Spencer Wells, welcher bei mehr als zweitausend Operationen mit Methylenchlorid ganz hervorragende Erfolge erzielt haben will, dass das Methylenchlorid gar nichts vor dem Chloroform voraus habe, er beobachtete im Gegenteil dermaßen unangenehme Nebenwirkungen, dass er von einer allgemeineren Verwendung des Methylenchlorids völlig absah.

Ferner bespricht Verfasser einige verschiedene, im Handel vorkommende Sorten von Methylenchlorid, so unter anderen eine aus England unter dem Namen "Méthylène" zugeschickte Sorte, die laut Analyse aus 4 Vol. Chloroform und 1 Vol. Methylalkohol bestand. (Journ. de

Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 561.)

Über die Anwendung von Kälte zur Darstellung pharmaceutischer Extrakte bringt L. A. Adrian einen längeren Aufsatz, aus welchem hier nur kurz der Gang der Arbeit erwähnt werden mag. Verfasser bediente sich einer Maschine nach dem System Mignon und Rouart, in der mit Hilfe von flüssigem Ammoniak leicht eine Temperatur von  $-20^{\circ}$ erzeugt werden konnte und die hinreichend groß war, um auf einmal 200 kg Flüssigkeit in Arbeit nehmen zu können. Die auf irgend eine der gewöhnlichen Methoden (Maceration, Digestion, Infusion etc.) hergestellte vegetabilische Flüssigkeit wird durch die Filterpresse filtriert, in die Gefriermulden gebracht und soweit abgekühlt, daß die Eisblöcke eine Temperatur von - 100 erreichen. Bei dieser Temperatur sind die Eisblöcke sehr hart, sie werden aus den Mulden losgelöst (durch kurzes Eintauchen der letzteren in heißes Wasser) und sofort in einer vom Verfasser erfundenen Reibemaschine in weniger als einer Minute zu Schnee zerrieben. Dieser Schnee wird nun in eine besonders zu diesem Zwecke konstruierte Schleudermaschine, die in äußerst rasche Bewegung gesetzt wird, gebracht: dieselbe ermöglicht es, aus 25 kg Schnee, die jedesmal auf einmal in die Schleudermaschine gebracht werden können, 75 Proz. Wasser in festem Zustande und fast völlig frei von löslichen Bestandteilen in dem kurzen Zeitraum von 20 Minuten abzuscheiden. Das so erhaltene flüssige Extrakt wird nochmals abgekühlt, und zwar auf eine noch niederere Temperatur, etwa - 200, und das gleiche Verfahren des Zerreibens und Schleuderns nochmals wiederholt; aus 100 kg hierbei angewandter Flüssigkeit erhält man dann 12 bis 15 kg eines bereits sehr konzentrierten syrupartigen Extraktes.

In der ersten Julinummer des Journ. de Pharm. et de Chim. werden vom Verfasser zwei Vakuumapparate beschrieben, in denen die auf obige Art hergestellten Extrakte weiter verarbeitet und zur gewünschten Konsistenz gebracht werden. Beide Apparate sind in genannter Nummer abgebildet und genau beschrieben, worauf hiermit verwiesen wird.

Die Apparate gestatten die Konzentration der Extrakte bei einer

300 nicht übersteigenden Temperatur.

Die so dargestellten Extrakte unterscheiden sich vorteilhaft von den durch Abdampfen im Vakuum und noch mehr von den durch Eindampfen im Wasserbad bei Luftzutritt gewonnenen Extrakten. Sie besitzen eine hellere Farbe, geben kaum getrübte Lösungen und zeigen in höherem

Masse die Charaktere der wirksamen Stoffe, die sie enthalten sollen. Noch mehr treten diese Unterschiede bei den Extrakten, die aus den frischen Pflanzensäften bereitet werden, hervor. (Bullet. Soc. chim. de Paris 1889, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 568, und T. XX, p. 7.

### C. Bücherschau.

Die chemische und mikroskopisch-bakteriologische Untersuchung des Wassers zum Gebrauch für Chemiker, Ärzte. Medizinalbeamte, Pharmaceuten, Fabrikanten und Techniker, bearbeitet von Dr. F. Tiemann und Dr. A. Gärtner. Zugleich als dritte, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage von Kubel-Tiemann: Anleitung zur Untersuchung von Wasser, welches zu gewerblichen und häuslichen Zwecken sowie als Trinkwasser benutzt werden soll. Braunschweig, Vieweg

Seit dem Erscheinen der zweiten Auflage von Kubel-Tiemann sind 15 Jahre vergangen, eine lange Zeit in unserem Zeitalter der Entdeckungen und Fortschritte, und man kann sich nicht wundern, daß die vorliegende dritte Auflage gegenüber der zweiten fast auf das vierfache

Volumen angewachsen ist.

Der kleine Kubel-Tiemann von 1874 brachte auf 180 Seiten Text alles, was man zu damaliger Zeit für die umfangreichste Wasseranalyse nötig hatte; das Buch wurde seinerzeit freudig begrüßt und hat sich bis

heute im Gebrauch erhalten können.

Sieht man nun die 692 Seiten Text der neuen Auflage an, von denen 384 Seiten auf den chemischen und der Rest auf den bakteriologischen Teil fallen, so drängt sich einem unwillkürlich das Gefühl auf, daß die heutigen Ansprüche an eine Wasseruntersuchung doch recht große sein

Die Verfasser haben sich in die Aufgabe geteilt, so dass Prof. Tiemann-Berlin den chemischen und Prof. Gärtner-Jena den bakteriologischen Teil bearbeitet haben, und beide äußern sich selbst in der

Vorrede, dafs

zur Zeit der beiden ersten Auflagen die chemische Seite der Wasserfrage ausschliefslich im Vordergrunde stand.

Der zweite Teil enthält die mikroskopisch-bakteriologischen Untersuchungen auf breiter Grundlage, so daß es dem Neuling in diesen Methoden nicht schwer wird, danach zu arbeiten, und der dritte Teil die Beurteilung der chemischen und bakteriologisch-mikroskopischen Befunde. Hieran schließen sich zehn chromolithographische Tafeln, von denen in meinem Exemplar leider die Tafeln II und III fehlen. großes Schema gibt die Unterscheidungsmerkmale der drei im Wasser vorkommenden pathogenen Pilze: Typhus-, Cholera- und Milzbrandpilze. Unter gewissen Verhältnissen können alle pathogenen Mikroorganismen im Trinkwasser vorkommen, aber darauf konnte in dem Buche nicht viel Rücksicht genommen werden, und es ist anzuerkennen, daß dafür die wichtigsten Wasserverderber: Cholera und Typhus, um so eingehender behandelt sind.

Was den chemischen Teil betrifft, so ist die Art der Bearbeitung und die Anordnung des Materials von der zweiten Auflage nicht gerade verschieden, dagegen bedeutend umfangreicher. Auch hier finden wir wieder die Beschreibung der verschiedenen Untersuchungsmethoden, erläutert durch Beispiele, und eine gegen früher namentlich bedeutend erweiterte Kritik, welche in den "Bemerkungen zu den verschiedenen Untersuchungsmethoden" zusammengestellt ist. Diese Bemerkungen enthalten den wichtigsten Teil der chemischen Bearbeitung, weil darin die langjährigen und wichtigsten Erfahrungen des verdienten Bearbeiters enthalten sind. Aus diesem Grunde muß sich jeder, der Wasseruntersuchungen machen will, das Werk notwendig zulegen — nicht allein der Methoden wegen, die am Ende auch in den diversen Zeitschriften zu finden sind.

Neben diesen "Bemerkungen" ist als zweiter neuer und wichtiger Abschnitt der dritte Teil hervorzuheben: "die Beurteilung der Befunde". Wenn auch bereits in zweiter Auflage eine kurze Anleitung zu diesen Beurteilungen gegeben war in den Kapiteln über Erforderliche Eigenschaften eines guten Trinkwassers" und "Das Wasser zu gewerblichen Zwecken", so waren gerade diese Teile recht schlecht weggekommen, man kann sagen, "stiefväterlich" behandelt. Diese Nachteile sind in vorliegender Auflage vermieden, denn gerade dieser Teil ist sehr vollständig und umfassend bearbeitet, so daß Referent denselben für den wichtigsten des ganzen Buches halten möchte!

Der erste Abschnitt handelt von ..den Anforderungen, welche an Genusswässer, d. h. die zum Trinken und zur Bereitung von Speisen dienenden Wässer, zu stellen sind." Das Wasser ist das allgemeinste Nahrungsmittel und es ist nicht nur nötig, dass man die Bestandteile seines Trinkwassers kennt, sondern dass man sich gerade über das Herkommen der Bestandteile klar ist. Denn das steht fest, daß die chemischen Bestandteile für die Beurteilung des Trinkwassers ganz nebensächlich sind, wenn man nicht gleichzeitig nachweisen kann, woher diese Bestandteile gekommen sind.

Es wird verlangt z. B., dass die in 100 000 Teilen Wasser vorhandenen organischen Substanzen nicht mehr als höchstens 1,0 Teil Kaliumpermanganat reduzieren. Im allgemeinen soll dieses Postulat gelten, aber im speciellen dürfte gerade bei der organischen Substanz darauf aufmerksam gemacht werden, dass es Fälle gibt, wo 4 bis 5 Teile Kaliumpermanganat auf 100 000 Teile Wasser verbraucht werden und wo ein solches Wasser als gesund und trinkbar zu bezeichnen ist. Gerade hier zeigt es sich, daß man wissen muß, woher die organische Substanz in das Wasser ge-

kommen ist.

Und da läfst sich wohl behaupten, daß die organische Substanz, welche aus der Tiefe gekommen, unschädlich ist, d. h. alle organischen Verbindungen, welche das Wasser auf seinem Wege aus Versteinerungen und tief liegenden sedimentären Schichten aufgenommen hat; daß dagegen alle organische Substanz, welche dem Wasser durch obere Zuflüsse,

Grundwasser, zugeführt worden, verdächtig ist.

Abgesehen von bituminösen Bestandteilen des Quellwassers, so dürften hier die organischen Bestandteile hervorgehoben werden, die z. B. in den Wässern der Schweiz sehr häufig vorkommen, trotzdem solche Wässer nicht gesundheitsnachteilig sind. Bekannt sind die Quellen von Nidelbad bei Zürich, Kainz bei Partenkirchen und andere, welche nicht direkt dem Torfboden und Moorgrunde entspringen. Bekannt sind auch die Wässer von Warnatz, Zwingenberg, Merlange bei Montreux, Wiesbaden etc. mit ihren eiweißartigen organischen Bestandteilen. Auch diese Wässer sind frisch nicht gesundheitsschädlich, werden es, oder können es dagegen leicht werden, wenn dieselben längere Zeit stehen. In Wasser von Karlsbad und von Stockholm hat man Bernsteinsäure

nachgewiesen.

Solche Beispiele ließen sich noch viele bringen, doch es genügt wohl zur Begründung der obigen Behauptung, daß die chemische Untersuchung allein keinen Wert für die Beurteilung des Trinkwassers haben kann, wenn nicht gleichzeitig nachgewiesen ist, woher diese Verunreinigungen stammen.

Die Verfasser sagen daher auch mit Recht, daß über die Zulässigkeit eines verunreingten Wassers für Genußzwecke erst nach Feststellung der

Natur der vorhandenen Verunreinigung ein Urteil zu fällen ist.

Zu beachten sind die Resultate, welche man:

1. bei der Prüfung der örtlichen Verhältnisse der Entnahmestelle,

2. bei der Prüfung der physikalischen Eigenschaften,

3. bei der chemischen Analyse,

 bei der mikroskopischen Untersuchung der schwebenden Bestandteile,

 bei der biologischen Untersuchung der vorhandenen Mikroorganismen

erhält.

Für die chemische Beschaffenheit wird verlangt, daß die Wässer in  $100\,000$  Teilen in der Regel enthalten:

 nicht mehr als 50 Teile mineralische oder organische beim Verdampfen des Wassers auf dem Wasserbade zurückbleibende Stoffe,

2. nicht mehr als 18 bis 20 Teile Erdalkali-Metalloxyde,

3. nicht mehr als 2 bis 3 Teile Chlor, entsprechend 3,3 bis 5 Teilen Kochsalz,

nicht mehr als 8 bis 10 Teile Schwefelsäure,
 nicht mehr als 0,5 bis 1,5 Teile Salpetersäure,

- 6. daß Ammoniak und salpetrige Säure darin entweder gar nicht oder in kaum nachweisbaren Spuren vorkommen, und daß
- 7. die in 100 000 Teilen Wasser vorhandenen organischen Substanzen nicht mehr als 0,8 bis höchstens 1 Teil Kaliumpermanganat reduzieren,
- 8. nicht mehr als 0,5 Teile organischen Kohlenstoffs und 9. nicht mehr als 0,02 Teile Albuminoidammoniak liefern,
- 9. nicht mehr als 0,02 Teile Albumnoidammoniak liefern, 10. ein Genufswasser soll keine Krankheitserreger und
- 11. größere Mengen von Mikroorganismen nicht enthalten.

Das sind die Anforderungen, welche das Buch an ein Genuswasser stellt, und was nun Genuswasser ist, das erklären die Verfasser mit folgenden Worten: "Als rein dürfen wir aber alle diejenigen Wässer betrachten, welche während ihres natürlichen Kreislaufs weder einer verunreinigten Atmosphäre, noch einem mit menschlichen, tierischen oder pflanzlichen Überresten sowie Organismen erheblich verunreinigten Erdboden begegnet sind und dem entsprechend nur geringe Mengen löslicher Verbindungen und lebender sowie unbelebter schwebender Bestandteile aufgenommen haben."

Hieran schließen sich die Anforderungen an Wasch- und Spülwässer und an das Wasser zu gewerblichen Zwecken, Kesselspeisewasser, Betriebswässer zum Gärungsgewerbe, Liqueur- und Zuckerfabriken, Papier-

fabriken, Färbereien, Leimsiedereien etc.

Aus dem Mitgeteilten ersieht man den reichen Inhalt, und dass einem ein solches Werk bis heute gesehlt hat, das fühlt man beim Lesen und beim Gebrauch.

Tiemann - Gärtner's Wasseranalyse ist ein Zeichen deutschen Fleises und deutscher Gründlichkeit.

M.

Kurze Anleitung

### qualitativen chemischen Analyse

Mediciner and Pharmacenten

hearbeitet von

Dr. Carl Arnold.

Docent für Chemie und Vorstand des chemischen Instituts an der Königl, thierarztlichen Hochschule zu Hannover.

Zweite Anflage. Kart. 2.40 Mk.

Diese zweite Auflage ist um eine fünfte Abteilung: "Medicinisch-chemische Analyse", vermehrt worden.

Verlag von Carl Mever (Gustav Prior), Hannover.

### Binden u. Verbandstoffe. Specialität:

### Rinden:

geschnitten und gewickelt mittelst patentirter Maschine, D. R. P. 38455 u. 40015. Das Beste, Sauberste und Billigste, was in Binden existirt.

# Fr. Feldtmann & Co.,

Dammthorstrasse 12.

### Hamburg I.

Commissionslager in Berlin: Fürst Bismarck-Apotheke,

Berlin SO. 36,

Wrangelstrasse 52,

Ecke Oppelnerstr. 38, nahe d. Köpenicker-u. Schlesische Str.

# Succ. und Syr. Rub. Id.,

garantirt rein, empfiehlt

A. Kellner, Stadtoldendorf.

### Verkaufe:

1. Buchner, Commentar z. Pharm. Germ., 3 Bände . . . . Mk. 10,— 2. Marquardt, Pharmacie,

3 Bände, 1865 . . . . .

3. Günther, Physiologie, 3 Bände . . . . 10.-

4. Wagner, Funke, Physiologie, 3 Bände . . .

5. Leonhard, Geologie, 1 Band .

6. Henkel, Giftlehre, 2 Bde. 4,50 7. Marx, Giftlehre, 2 Bde.,

Pappbd. o. T. . . . . . 8. Kraus, Neueste medic.

Wissenschaften . . . . 9. Schuchardt, Praktische

Heilkunde, 4 Bände . 6.-10. Betz, Memorabilien,

2 Bände . . . . . 11. Bock, Anatomie, 1 Bd. 2,50

2,50 12. Krause, 13. Förster,

14. Keil, Pappbd. o. T. . . .

15. Hildebrandt, Anatomie, 1 Band .

18. Chelius, 5,-

19. Hesselbach, " 10,-20. Bardelleben, " 4 10,-Bardelleben, " 4 " " 10,— Alles gebunden mit Goldtitel, gut

erhalten; sowie viele andere.

Gr. Neuhausen. Marpmann.

# S. Engel, Posen

Parfümerie - Fabrik

gegründet 1824. Specialität:

### Medizinische Seifen.

Beste und billigste Bezugsquelle.

Export



nach allen Ländern.

Verbandstoff-Fabrik

in Chemnitz (Sachsen)

empfiehlt ihre sämmtlichen anerkannt vorzüglichsten Fabrikate laut neuester, billigster Liste.

Prämiirt:

Melbourne 1888/89 höchster Preis mit besonderer Erwähnung.

> Brüssel 1881 goldene Medaille.

Halle a. S. 1888 silberne Medaille.

Brüssel 1876.

# Warmbrunn, Quilitz & Co.

WARMERUNN, QUILIZA CO

40. Rosenthalerstrasse 40.

### BERLIN, C.



BERLIN, C.

BERLIN, C.

New!

Gährungs-Saccharometer nach Einhorn, zur Bestimmung des Zuckers im Harn.

Geaichte Gewichts-Alkoholometer nach der neuen Verordnung.

Normal-Saccharometer zur Bestimmung des Quotienten in Syrup u. Melasse.

Normal-Thermometer in Sätzen, von 0—100½, 100—200½, 200—300½, jedes Instrument mit Eispunkt versehen und von der Physikal.-techn. Reichsanstalt geprüft und gestempelt.

### Wo herrscht Keuchhusten?



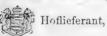
Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert Dr. Schmidt-Achert, Apotheker

in Edenkoben.

Die Korkenfabrik von

### Friedr. Woldem. Anhalt,





DRESDEN, am See 40,

empfiehlt als Specialität exact rund mit Maschinen geschnittene

### - Medicinkorke =

zu civilen Preisen, unter Zusicherung streng solider Bedienung.

### [3] Einwickelpapiere,

eleg. Farben, 5 Ko. frei **16 5.** Oberwesel a. Rh. Fr. Reusch. Rhein- und Moselweine, eigenes Wachstum.

Extr. Filicis Ph. G. II.

Dr. Weppen & Lüders, Blankenburg a/Harz.

## Blechbüchsen!

Flaschen, Dosen, Kasten, weiss oder bedruckt, Placate und Irrigatoren etc.

Exacte Ausführung. Billigste Preise.

Deutsche Blechemaballgen-Fabrik

Herm. Rothes, Luckenwalde b. Berlin.

### 

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig. (Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Soeben erschien:

# Der Ursprung und die Entwickelung der

# organischen Chemie

von C. Schorlemmer,

Professor der organ. Chemie an der Victoria-Universität, Manchester. gr. 8. geh. Preis 5 Mark.



Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

Seite

# ARCHIV DER PHARMACIE.

### Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XVI. Jahrgang, Bd. 227, Hft. 17. (3. Reihe, Bd. 27, Hft. 17.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin. Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

# Inhalt: A. Originalmitteilungen.

| F. A. Flückiger, Bestimmung des<br>Dr. Berendes, Pharmacie bei den |   |       |
|--|---|-------|
| <i>'</i>   | · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·                     |       |
| B. Monat   | sbericht.   |       |
| Seite  | •                   | Seite |
| v. Mering, Chloralamid 798   | J. Chéron, Gegen Oxyuris ver-                             |       |
| L. Reuter, Uber die Einwirk.                                       | micularis   | 803   |
| von Chloralhydrat auf Glas . 799                                   | Belebungsmittel in Chloroform-                            | 004   |
| M. Goeldner, Eine Farben-<br>reaktion des Cocaïnhydro-             | Asphyxie  |       |
| chlorats 799   | Dr. G. Hammerschlag, Geg.<br>Migräne                      | 804   |
| Baum u. Lindenborn, Di-  | Dr. von Brunn, Üb. Ichthyol-                              |       |
| thiosalicylsaures Natrium 799                                      | Behandlung des Erysipelas .                               | 804   |
| J. U. Lloyd, Zur Bereitung der<br>Fluidextrakte 800                | Dr. von Hoffmann und Dr.                                  |       |
| L. Reuter, Morphinhydrochlo-                                       | Lange, Beobachtungen über                                 |       |
| rid und Bittermandelwasser. 800                                    | das Ichthyol nach dreijähr.                               | 004   |
| Brenstein, Zur Prüfung von   | Anwendung   | 804   |
| Zincum oxydatum 801  | Ellenbergeru. Hofmeister,                                 |       |
| Töllner, Zur Konservierung der Zuckersäfte 802                     | Uber die Oxynaphtoësäure u. ihre phisolog. Wirkungen      | 805   |
| Dr. Bayer, Vergiftung mit  | A. Henle, Über Creolin und                                | 000   |
| Extr. Filicis maris 802  | seine wirksamen Bestandteile                              | 805   |
| Stadthagen, Über das Harn-   | Forlanini, Pleuresie                                      |       |
| gift 802   | W. Mabon, Über die Wirkung                                |       |
| G.T.Welch, Toxische Wirkung<br>der Borsäure 802                    | des Sulphonals auf Geistes-                               |       |
| Prof. Dr. Wölfler, Zur toxisch.                                    | kranke  | 807   |
| Wirkung des Cocaïns 802  | W. F. Shick, Untersuchungen                               |       |
| Dr. Pauschinger und Dr. E.   | über die physiolog. Wirkung                               |       |
| Fürth, Antifebrinvergiftung. 803                                   | des Sulfonals   | 808   |
| Setterblad, Guajakharz 803   | V. Knaggs, Anwendung von<br>Calciumsulfat b. Konvulsionen |       |
| Schoepp, Saures Calcium-   |   | 808   |

| Seite   |   | Seite        |
|---|---|--------------|
| Dr. Huchard, Saft der Urtica<br>dioica gegen Leberkolik 808<br>Bastocki a. Huchard, Über<br>die emetische Wirkung von   | Henry H. Rusby, Escholtzia<br>californica Chamisso<br>Pedro N. Arata u. Francisco<br>Canzonari, Untersuchung  |              |
| Narcissus pseudo-narcissus . 809  | der echten Winterrinde  | 813          |
| Henry Trimble und Herm.<br>Schroeter, Über d. physik.   | Hypnotismus, hervorgerufen d.   | Q1.4         |
| Verhalten des Kampferöles . 809   | eine Pflanze  | 814          |
|   |   |              |
|   |   |              |
| C. Büel   | erschau.  | Seite        |
| Die natürl. Pflanzenfamilien nebst<br>Arten, bearbeitet von A. Engl<br>Histiologische und chem. Untersuche  | ihren Gattungen und wichtigeren<br>er und K. Prantl<br>ngen der gelben u. roten amerik.   |              |
| Die natürl. Pflanzenfamilien nebst<br>Arten, bearbeitet von A. Engl<br>Histiologische und chem. Untersuche<br>und einiger kultiv. Java-Chinari<br>pharm. Instituts. InaugDisser<br>"Gaea", Centralorgan zur Verbreiter. | ühren Gattungen und wichtigeren<br>er und K. Prantl<br>ngen der gelben u. roten amerik.<br>nden der Sammlung des Dorpater<br>t. von Eugen Wilbuschewicz | \$15<br>\$16 |

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2-3 Bogen, 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 .#6.

Alle Beiträge für das "Archiv" sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstraße No. 3/4, einzusenden.

### Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des "Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

# Directer Import Chines. Thees 1889 er Ernte.

Versandt in für den **Einzel**-Verkauf am geeignetsten Blechdosen u. Packeten à 500, 250, 125 u. 50 Gr., sowie in Kisten à ca. 2 bis 20 Ko. zu **billigsten Engrospreisen.** Preislisten und Proben gratis und frei.

The state of the state of

Johannes Gerold, Berlin W.

And the first of t

# ARCHIV DER PHARMACIE.

27. Band, 17. Heft.

### A. Originalmitteilungen.

### Bestimmung des Morphingehaltes des Opiums.

Von F. A. Flückiger.

#### Nachtrag. 1

Nachdem der Aufsatz im zweiten Augustheft, p. 721 u. f., schon dem Druck übergeben war, kam mir das Juliheft der "Ephemeris" zu, worin mein verehrter Freund Dr. E. R. Squibb in Brooklyn eine Ergänzung und Verbesserung seines Verfahrens der Morphinbestimmung bringt. Ich bedaure, diese vortreffliche Arbeit nicht früh genug zur Hand gehabt zu haben und beschränke mich heute darauf, ihren Inhalt der Hauptsache nach hier anzuschließen. Der Verfasser ist in der Lage, in großem Maßtabe zu arbeiten und widmet daher zunächst große Sorgfalt

- 1. Der Herstellung einer richtigen Durchschnittsprobe. Dazu wählt er je das fünfte der großen "Brote" (lumps) und das zehnte der kleineren aus einer Kiste, sticht aus jedem ein kegelförmiges Stück heraus, schneidet von jedem der letzteren einen Streifen (narrow strip) ab und vereinigt alle Streifen zu einer Masse, welche schließlich wiederholt ausgeplattet, geknetet und gerollt wird, um sie durch und durch völlig gleichartig zu bekommen. In dieser Weise (die Einzelheiten des Verfahrens sind ausführlich angegeben) stellt man Portionen von je 10 g her.
- 2. Maceration. 10 g werden höchstens 2 Stunden lang mit 100 ccm Wasser unter öfterem Schütteln zusammengestellt. Squibb findet es unzweckmäßig, das Opium mit dem Wasser zu zerreiben, weil Kautschuk und Harz hinderlich seien, ein Übelstand, welcher doch auch wohl bei dem Zusammenschütteln nicht ganz wegfallen wird, wohl aber

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Kam leider zu spät an, um alsbald zu folgen. Rdt. Arch. d. Pharm. XXVII. Bds. 17. Heft.

durch die von mir empfohlene vorausgehende Reinigung des Opiums vermittelst Chloroform und Äther.

3. Filtration. Der Brei wird auf ein Filtrum von 12 cm Durchmesser gegeben, welches nicht genau in den Trichter passt, sondern so zusammengelegt wird, dass die Spitze des Filtrums frei im Trichter schwebt. Man sammelt 150 ccm Filtrat, nimmt das Opium wieder in den Kolben, schüttelt es 5 Minuten lang mit 50 ccm Wasser und bringt es alsdann auf das Filtrum zurück. Durch Zutropfen von Wasser, welches man auch schon anfangs, zum Teil aus einer Höhe von 15 cm, in das Filtrum fallen läst, werden zum zweiten Male 150 ccm Filtrat gewonnen.

Dr. Squibb nimmt an, daß nun in den gesamten 300 ccm Filtrat alles Morphin der 10 g Opium enthalten sei und verwirft gänzlich die Methode, von dem wässerigen Auszuge nur einen Teil zur Morphinbestimmung zu verwenden. Hierin liegt, wie man sieht, ein wichtiger grundsätzlicher Unterschied. Nach Squibb's Erfahrung schwankt der Betrag der Stoffe, welche das Opium an (kaltes) Wasser abzugeben vermag, von 58 bis 77 Proz. (bezogen auf getrocknetes Opium, wie ich annehme). Ich habe dieses oben, p. 726, ebenfalls berücksichtigt und glaube, daß die Durchschnittszahl nicht weit von 60 abliegt.

Squibb's Anschauung kann nicht beanstandet werden, sobald man sich überzeugt, daß in der That das dreißigfache Gewicht Wasser genügt hat, um alles Morphin wegzunehmen. Ob das immer der Fall ist, scheint mir nicht bewiesen und jedenfalls wird durch so viel Wasser auch mehr Narkotin in Lösung gebracht werden.

4. Eindampfen des Auszuges. Da nun 300 ccm Filtrat gesammelt worden sind, so muß diese allzu bedeutende Flüssigkeitsmenge vermindert werden. Squibb dampft zuerst die zuletzt gewonnenen 150 ccm, dann die anderen 150 ccm in der Art ein, daß sich nicht festes Extrakt an die Porzellanschale anlegt. Die konzentrierte Flüssigkeit gibt er in einen Kolben und spült die Abdampfschale mit so viel Wasser aus, daß er schließlich 20 g Opiumauszug in dem Kolben hat, also nur das doppelte Gewicht der in Untersuchung genommenen Opiumprobe. Man wird zugeben müssen, daß es gut ist, die Fällung des Morphins aus möglichst konzentrierter Lösung vor sich gehen zu lassen. Ich hatte früher das Bedenken, daß eine Morphinlösung das Eindampfen nicht vertrage, muß diese Befürchtung aber nunmehr für übertrieben, wenn nicht grundlos erachten. In diesem Sinne spricht meine Beobachtung, daß Morphinsulfat, welches tagelang, in viel Wasser

gelöst, auf dem Wasserbade erwärmt und eingetrocknet wurde, nach öfterer Wiederholung des Versuches, immer mit der gleichen Menge des Sulfates, sich doch schließlich kaum gefärbt zeigte; der Rückstand veränderte auch zuletzt weder blaues, noch rotes Lackmuspapier. Sofern also das Morphin im Opiumauszuge in Form von Sulfat vorhanden ist (p. 725 oben), wird man das Eindampfen des Auszuges gutheißen dürfen.

5. Fällung des Morphins. Die durch Eindampfen hergestellten 20 g schüttelt Squibb mit 10 g Weingeist von 0,815 spez. Gewicht, dessen Anwendung er für unerläßlich hält, setzt ferner 17,5 g Äther von 0,725 spez. Gewicht und 3,5 g Ammoniak (0,960) zu und schüttelt während 40 Minuten sehr kräftig, worauf das Gemisch wenigstens 6 Stunden stehen bleibt; bei kürzerer Dauer des Versuches wurde das Morphin nicht vollständig abgeschieden. Es wäre zu fragen, ob es sich nicht empfehle, weniger Weingeist als 10 g zu nehmen.

6. Dem Auswaschen des Morphins widmet Squibb besondere Sorgfalt. Er gießt zunächst die Ätherschicht auf ein Doppelfiltrum von 9 cm Durchmesser, welches in der oben (p. 770) angedeuteten Art lose in den Trichter hineinragt und zuvor mit Äther getränkt wird. Die Flüssigkeit wird noch zweimal mit je 20 ccm Äther ohne starkes Schütteln gemischt und die Ätherschichten wieder auf das Filtrum gebracht. Dieses empfängt alsdann die Morphinkrystalle, welche man mit je 3 ccm Wasser aus dem Kolben herausspült und mit Wasser wäscht, das aus einer Pipette ungefähr 15 cm hoch heruntertropft; hierzu verwendet man gegen 50 ccm Wasser. Nun stellt man eine gesättigte Auflösung von Morphin in Weingeist von 0,815 spez. Gewicht her und gießt davon 5 ccm auf das Alkaloid im Filtrum, um das noch daran hängende Wasser zu verdrängen. Sobald dieses erreicht ist, beseitigt man den geringen Rest der aufgegossenen Morphinlösung durch mindestens 5 ccm Äther. Ist dieses abgedunstet, so läßt man die beiden ineinander steckenden Filtra bei 600 trocknen und bestimmt das Gewicht des darauf liegenden Morphins.

Es ist eine unerfreuliche Arbeit, eine wässerige Flüssigkeit durch Papier zu filtrieren, welches mit Äther getränkt ist, oder umgekehrt. Eine weingeistige Morphinlösung herbeizuziehen, um diese Schwierigkeit zu umgehen, halte ich aber doch nicht für zulässig; durch Verdunstung oder durch Vermischung mit Äther wird die Lösung unvermeidlich Morphin abgeben, also eine, wenn auch nur um ein geringes höhere Ausbeute herbeiführen. Es gelingt mir nicht übel, jene Filtration durch-

zuführen, wenn ich ohne weiteres das Filtrum mit der Flüssigkeit voll gieße, in welcher die Morphinkrystalle entstanden sind, gleichviel ob diese sogleich mitkommen oder nicht. Wenn man das Filtrum vorsichtig genau voll gießt, so kann man es durch ferneren Zusatz von Mutterlauge oder auch von Wasser dahin bringen, daß die Ätherschicht über den Rand des Filtrums hinausfließt, ohne Morphin mitzureißen. Vielleicht wäre es noch zweckmäßiger, das Morphin vermittelst Glaswolle zu sammeln.

Zu erinnern wäre auch noch, daß  $60^{\circ}$  nicht genügen, um das Morphin zu entwässern; es ist also in diesem Falle als  $C_{17}H_{19}NO_3+OH_2$  zu berechnen.

7. Untersuchung des Morphins. a) Zu diesem Zwecke werden 0,5 g der Krystalle mit 50 ccm Kalkwasser zusammengebracht und darin sanft hin- und herbewegt, bis Lösung erfolgt. Sollte diese nicht vollständig eintreten, so läßt sich der ungelöste Anteil auf einem gewogenen Filtrum sammeln, mit Kalkwasser und zuletzt mit reinem Wasser waschen, trocknen und wägen. Doch wird ein solcher Rückstand kaum in 5 Fällen von 100 wirklich wägbar sein. - b) Volumetrische Prüfung des Morphins. 0,5 g des Alkaloids mit 1 Mol. OH, verlangen 16,5 ccm Zehntel-Normaloxalsäure zur Sättigung und 55 ccm Kalkwasser werden durch 22 ccm dieser Oxalsäure neutralisiert. Eine durch Phenolphtalein gerötete Auflösung des Morphins in Kalkwasser wird durch Oxalsäure entfärbt, sobald nur eben das Kalkwasser neutralisiert ist: das Morphin wirkt nicht auf Phenolphtalein, wohl aber auf Lackmus. Wenn man nunmehr ferner Oxalsäure zufließen läßt, so sättigt sie das aus der Calciumverbindung frei gewordene Alkaloid: sobald 16.5 ccm Zehntel-Normaloxalsäure beigefügt sind, wird Lackmuspapier durch die Flüssigkeit gerötet, sofern das zu dem Versuche verwendete Morphin rein war. Ein geringerer Verbrauch als 16,5 ccm bekundet eine nicht vollständige Reinheit des Morphins. Bei Squibb's Versuchen waren in der Regel mindestens 16,4 ccm Oxalsäurelösung erforderlich.

Diese aus sehr umfassender Erfahrung hervorgegangenen Vorschläge verdienen vollste Berücksichtigung; sie sind in hohem Grade geeignet, unter Benutzung der von Dieterich und anderen Beobachtern ermittelten Thatsachen zur Lösung der von so vielerlei Schwierigkeiten umgebenen Aufgabe zu dienen.

### Pharmacie bei den alten Kulturvölkern.

Von Apotheker Dr. Berendes in Goslar am Harz.

(Fortsetzung.)

#### Die Arzeneimittel.

Hierauf gründet nun Hippokrates auch die Einteilung der Arzeneimittel, so dass er vier Gruppen erhält: trockene, feuchte, kalte, warme; er spricht von solchen, die erhitzen, wie süße Trauben, Rosinen, süße Granaten, Senf, Kresse, von solchen, die kühlen, als saurer Wein, Essig, Leinsamen, die saure Granate, die ferner feuchten, wie Erysimon, Honigwasser, saurer Wein, und endlich von denen, die austrocknen, wie Honig, Salbei. 1 Daneben steht der für die Anordnung der Mittel im allgemeinen geltende Grundsatz: Contraria sunt contrariorum medicamina, 2 wenngleich auch der gegenteilige: Similia similibus nicht selten zur Geltung kommt; dann heißt es: der Hunger ist eine Krankheit, weil er dem Menschen Beschwerde macht; das Heilmittel dagegen ist also Speise, dasselbe gilt vom Durst. Beide Ansichten indessen, welche allerdings manches Wahre enthalten und lange Zeit Geltung behalten haben, wurden nie streng durchgeführt, wie dies aus den eigenen Worten des Hippokrates hervorgeht,3 sondern die Beobachtung der Krankheit, das Eingehen auf die Veränderungen und die hiernach sich richtende Bekämpfung derselben durch Arzeneimittel war und blieb dem Arzte die Hauptsache.4

Sämtliche in den Hippokratischen Schriften vorkommenden Mittel beziffern sich auf 263 (Dierbach hat 261, bei ihm ist der Krebs [χαρχίνος ποτάμιος, cancer fluviatilis, de morb. mul. I. 128] und die Schildkröte [χελώνη θαλασσίη, testudo marina, l. c. I. 101] übersehen). Diese Zahl würde sich aber noch erheblich vermindern, wollten wir uns auf die für echt gehaltenen Schriften allein beschränken. Die in den echten Schriften des Hippokrates vorkommenden Mittel, die gewöhnlich nach ihrer Natur und ihrem Charakter geordnet werden, 5 sind folgende:

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> de dieta II div. loc.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de flatib. 2.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Vergl. de dieta II. 7; de loc. in hom. 52.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Vergl. de nat. hum. I.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Archiv f. d. gesamte Medizin 1841, Bd. 1. Henschel.

#### A. Vegetabilia.

- 1. Farinosa: Triticum, Hordeum, Lens.
- 2. Mucilaginosa: Linum, Tussilago.
- 3. Dulcia: Dactyli, Ficus.
- 4. Acida: Malus, Sorbus, uyae immaturae, acetum.
- 5. Adstringentia: Rubia, Myrtus, Rosa.
- 6. Acria: Allium, Scilla, Asphodelus, Bryonia, Scammonium, Euphorbium.
- 7. Narcotica: Papaver, Crocus, Mandragora.
- 8. Aromatica: Piper, Hysopus, Origanum creticum, Anacyclus valentinus, Athamanta cretica, Cuminum, Anisum.
- 9. Resinosa: Panaces (Opoponax), Galbanum, Silphium, Myrrha, Ebenus, Pix.
- 10. Oleosa: Olea, ova, cera, Amygdalae, Pineae, Sesamum, Juglans.
- 11. Albuminosa: Nelumbium, Cucumis Melo, Citrullus, Asparagus, Raphanus, succus Fici.

#### B. Mineralia:

- 1. Terrae: Bolus, Alumen.
- 2. Salina: Sal, Nitrum.
- 3. Me tallica: Ferrum, Cuprum scoriatum. 1

Ebenso einfach, wie sie selbst sind, ist auch ihre Anwendung; wenn wir zusammengesetzten, komplizierteren Mischungen begegnen, so können wir von vornherein annehmen, daß sie nicht von Hippokrates selbst herrühren, sondern von anderen Ärzten. Solche finden sich auch namentlich in den apokryphen Büchern, de natura mulieris, de morbis mulierum, u. a. Als Beispiele mögen folgende Rezepte dienen: Taedam pinguissimam cum vino dulci coquito trium cyathorum mensura vini affusa, et galbani obolostres et myrrham adjicito, et ubi cocta crassa furerint, tepida ad bibendum dato.  $^2$  — Aliud medicamentum, quod uterum valde aperire potest, quum conclusus est et concipere non potest, et ad aquam expurgandam: Accipe  $(\lambda a \beta \omega r)$  anchusam parvam et lentiscum et

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> An diese Ordnung habe ich mich bei Aufzählung der Hippokratischen Mittel nicht streng gehalten, sondern dieselben, wie überhaupt, nur nach den drei Naturreichen gruppiert, da die Charakterisierung mir nicht überall zuzutreffen scheint.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de morb, mul. I. 108.

cuminum et cyperum et cucurbitam silvestrem et nitrum rubrum et sal aegyptium et anchusam magnam. Haec omnia trita per linteum rarum excernito et acceptum mel ad lentum ignem coquito, postquam vero efferbuit, ceram et resinam ammisceto. Deinde etiam aliis omnibus ammixtis oleum affundito ac ab igne tollito et tepida lanae convolutae involuta utero apponito, donec purgata (scil. mulier) fuerit. 1 Wenn es daher um so mehr zu verwundern ist, dass der große Arzt mit einer so verhältnismäßig geringen Zahl von Arzeneimitteln auskommen konnte. so liegt dieses einzig in seiner höchst ausgebildeten und ausgezeichneten diätetischen Kurmethode. Dass er aber großen Wert auf seine Heilmittel legte, geht nicht allein aus seinem bekannten Ausspruche: Quaecunque non sanant medicamenta, ea ferrum sanat, quae ferrum non sanat, ea ignis sanat. Quae ignis non sanat, ea incurabilia putare opportet. 2 wo er dieselben an die Spitze des Heilverfahrens setzt, sondern auch daraus hervor, dass er deren genaue Kenntnis dem Arzte für unerläfslich hält. "Firma item memoria teneto medicus medicamenta et simplices facultates et descriptas, si modo tales exstant."3 Sie entstammen zum allergrößten Teil dem Pflanzenreiche und nur äußerst wenige sind dem Tier- und Mineralreiche entnommen.

Der so ausgeprägten Heilmethode gemäß zerfallen die Heilmittel der Hippokratiker in diätetische und eigentliche Arzeneimittel.

#### Diätetische Mittel.

Zu den ersteren gehören:

1. Das Wasser (ὅδωρ). Als das beste wird dasjenige angesehen, welches an hohen Orten entspringt und dessen Quelle und Lauf der aufgehenden Sonne zu liegt. Ein solches ist süß, leicht und angenehm, im Winter warm, im Sommer kalt und zum Trinken geeignet. Dagegen das salzreiche, rohe und harte mögen nur solche trinken, die vollkommen gesund sind und keinen Unterschied darin machen brauchen, nicht aber die Kranken. Bei Hartleibigkeit ist das weiche, im Gegenteil das harte Wasser zu empfehlen. Das leichteste, süßeste und durchsichtig

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> l. c. I. 101.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Aphorism. VIII. 6.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de decent. ornat. 8.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> de aëre, aquis et locis, 14.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> l. c. 15.

klarste (λαμπρότατον) ist das Regenwasser, weil es sich aus dem bildet. was von der Sonne als das leichteste und zarteste aus der Erde nach oben gezogen ist. 1 Das schlechteste Wasser ist dasjenige, welches gen Süden liegt; für geradezu gesundheitswidrig wird das stagnierende, ebenso das Schnee- und Eiswasser gehalten, da letzteres die ursprüngliche Beschaffenheit, welche es vor dem Gefrieren hatte, nach dem Auftauen nicht wieder erhält.<sup>2</sup> Auch wird dem Wasser ein wesentlicher Einflus auf die Entwickelung der körperlichen und geistigen Eigenschaften des Menschen zugeschrieben, "denn die Bewohner der hochgelegenen, ebenen und wasserreichen Gegenden sind groß und schlank und ihr Charakter ist friedfertig und sanft, die aber magere, wasserarme und kahle Orte bewohnen, sind rauh und hitzig und in ihrem Benehmen rücksichtslos und eigensinnig."3 Die Hippokratiker wenden das reine Wasser für sich in Krankheiten wenig an, "denn", sagt Hippokrates, "ich wüßte nicht, was dasselbe leisten soll, da es weder den Husten noch den Schleim löst", 4 dagegen findet es mit Honig gemischt als aqua mulsa (μελίχρητον) eine ausgedehnte Anwendung; bei Fiebern kann dasselbe die ganze Krankheit hindurch getrunken werden, auch mit etwas Essig vermischt.<sup>5</sup> Dieses Honigwasser wird noch besser und für das Auge schöner, wenn es gekocht wird, indem die Unreinigkeiten des Honigs sich ausscheiden und es klarer wird, doch ist die Wirkung dem rohen gleich.6

Als Arzeneimittel dient das Wasser vornehmlich zu kalten und warmen Umschlägen; die ersteren werden mittels leinener Tücher gemacht, z. B. bei Lungenentzündung,<sup>7</sup> die anderen wurden in Schläuchen und ledernen Beuteln verabreicht.<sup>8</sup>

2. Die Milch  $(\gamma\acute{a}\lambda a\xi)$ ; sie ist dasjenige Nahrungsmittel, auf welches nicht allein der Mensch in der ersten Zeit seines Daseins angewiesen ist, sondern welches auch ganzen Völkerschaften als Haupt-, wenn nicht einziges Ernährungsmittel dient. Die Hippokratiker unterscheiden die

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> l. c. 17.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> l. c. 10 u. 20.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> l. c. 56 sqq.

<sup>4</sup> de vict. acut. 30.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> l. c. 29.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> 1, c. 27, 30. Plin, hist, nat, XXII, 24 (51).

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> de intern. affect. 8.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> de morbis II. 12; III. 14, 15.

einzelnen Arten der Milch und legen ihnen verschiedene Wirkungen bei. Die Milch der Ziegen, Stuten und Eselinnen öffnet, weniger die Kuhmilch, die Schafmilch dagegen stopft. 1 Oft finden wir dieselbe in großen Gaben verordnet, so beispielsweise die gekochte Eselsmilch zu 12 und 16 heminae 2 (1 hemina gleich 270 bezw. 240 g). In solcher Weise diente sie auch als diätetisches Brechmittel. Auch die Frauenmilch findet als Heilmittel eine meist äußerliche Anwendung, so bei Eiterfluß aus Nase und Ohren zu Waschungen und Einspritzungen. 3

Die Molken wurden gleichfalls als diätetischer Trank gegeben.4

3. Eier (‰a); sie werden in den Hippokratischen Schriften für eine gesunde und kräftige Nahrung gehalten, da sie den Keim zu einem tierischen Leben enthalten. Sie sind nahrhaft, weil sie dem jungen Tiere die Milch ersetzen müssen, aber sie blähen auch auf, da sie aus einer kleinen Masse sich zu Großem ausdehen.<sup>5</sup> Sie finden roh und gekocht äußerliche und innere Anwendung. Das Gelbe vom Ei mit Leinsamen dient gegen Husten und Unterleibskrankheiten; 6 das Weiße von drei bis vier Eiern mit Wasser geschüttelt wird zum kühlenden Trank gegeben; 7 roh, halbweich und weich gekocht dienen sie zur stärkenden Speise, 8 und in dunklem, gewürztem Wein gesotten werden sie zu Umschlägen gebraucht. 9

4. Fleisch (χρέας) findet bei den Hippokratischen Schriftstellern als diätetisches Mittel eine nicht geringe Beachtung. Sein Einfluß auf den Körper des Menschen richtet sich nach dem Tiere, von dem es herstammt; im ganzen entspricht sein Nährwert und die Wirkung auf den Organismus der Milch der betreffenden Tiere; Ochsenfleisch ist kräftigend und stopfend, Ziegenfleisch leichter und die Verdauung befördernd, Schweinefleisch gibt viel Kraft, hat aber dabei lösende Eigenschaft; leicht ist auch das Fleisch der Schafe, und zwar das Lammfleisch dem der Hammel vorzuziehen; das der Esel und Hühner wirkt gleichfalls

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> de morbis III. 24; de dieta II. 9, 15; de vict. acut. 66.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de vict. acut. 38.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de morb. III. 2; de morb. mul. I. 101.

<sup>4</sup> de morb. II. 12.

<sup>5</sup> de dieta II. 21.

<sup>6</sup> de morb. mul. I. 56.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> de morb. III. 30; de morb. mul. I. 53.

<sup>8</sup> de vict. acut. 63.

<sup>9</sup> de fistul. 3.

auf den Stuhlgang. Wildfleisch ist im ganzen trocken, gibt Kraft und wirkt auf den Urin. 1 Das Fleisch aller Vögel ist trockener als das der Vierfüßler, weil sie überhaupt keine Flüssigkeit absondern, mit alleiniger Ausnahme der Sumpfvögel, deren Fleisch feucht ist. Von den Fischen sind einige leicht verdaulich, namentlich die ruhig und an steinigen Orten lebenden (πετραΐοι): die aber mitten im Meere sind und mit den Wogen kämpfen müssen, sind schwer verdaulich, ebenso die in schlammigen Gewässern lebenden, weil sie sich von dem Schlamme und dem, was in diesem sich bildet, nähren. Trocken sind auch die Flussund Sumpffische; die Weichtiere, Krebse sind feuchter, wirken auf den Stuhl und den Urin.2 Das in Wein eingemachte und aufbewahrte Fleisch macht trocken wegen des Weines und nährt sehr, das gesalzene dagegen ist nicht so nahrhaft, weil ihm einer großer Teil Feuchtigkeit durch das Salz entzogen ist, auch wirkt es abführend. Alles gekochte und gebratene Fleisch stopft mehr als das rohe, weil ihm das Fett und die Feuchtigkeit durch die Hitze entzogen sind.3

5. Wein (01205) ist eines der beliebtesten diätetischen Mittel, denn es findet sich kaum eine Krankheit, bei der nicht nach Anwendung der Medikamente vom Wein die Rede ist; selbst in den hitzigsten Fiebern. wo er von den einen verboten wird, schreiben ihn die anderen vor.4 ("Der Wein und Honig gelten als das Beste für den Menschen, wenn sie, gemäß ihrer Natur, den Gesunden und Kranken unter Beobachtung der richtigen Zeit und Stärke gegeben werden. Sie sind zu empfehlen, sowohl jeder für sich, als auch gemischt: de affect. 52.") Je nach der Abstammung, nach der Farbe und dem Geschmack werden in den Hippokratischen Büchern verschiedene Weinsorten aufgeführt, so Wein von Kreta, aus Thasien, aus Mendos in Ägypten, aus Kos und pramnischer Wein,5 ferner weißer und dunkler, süßer, herber und gewürzter (εδώδης) Wein. Im allgemeinen wurde der Wein nach Sitte der Südländer mit einem Dritteil oder der Hälfte Wasser verdünnt (vinum aquosum) getrunken, nur in einzelnen Fällen soll er vollständig unvermischt (οἶνος οἰνώδης ἀχρήστερος, vinum vinosum meracius) genossen

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> de dieta II. 16.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> l. c. 19.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> 1. c. 31, 32; de affect. 45, 46.

<sup>4</sup> de morb. 38, 39; de vict. acut. 25.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de morb. mul. I. 81; de morb. III. 30; de intern. affect. 19.

werden.1 Mit Rücksicht auf die Jahreszeit darf gegen Herbst und Winter der Wein weniger verdünnt werden, weil dann auch kräftigere Nahrung genossen wird, geht es aber zum Frühling und Sommer, muß entsprechender Wasserzusatz gemacht werden. 2 Der Genufs des Weines bei den einzelnen Individuen soll sich besonders nach der Körperkonstitution und der Beschaffeuheit des Magens richten. So jemand Neigung zum Erbrechen hat, bekommt ihm besser eine öftere, dabei geringere Mahlzeit und das Doppelte oder Dreifache Wein, Kindern gebe man ihn nur mit viel Wasser gemischt.3 Hippokrates warnt auch davor, plötzlich den Wein, als gewohntes Getränk, mit Wasser zu vertauschen oder ihn zu sehr zu verdünnen.4 Im ganzen halten die Hippokratiker den Wein für wärmend und trocknend, dabei mehr oder weniger öffnend. Dunkle herbe Weine trocknen und lösen nicht, wirken auch nicht auf den Urin: weiche dunkle Weine sind feucht, blähen, wirken aber auf den Stuhlgang, ebenso süfse dunkle Weine. Die weifsen herben wärmen, treiben mehr den Urin, als sie abführen, die sauren kühlen und feuchten. Dicke Weine nähren mehr als leichte, in gleicher Weise die gewürzten. Junge Weine sind nährend und reinigend, und zwar um so mehr, je näher sie dem Moste stehen.<sup>5</sup> Der Most macht Blähungen, Poltern im Leibe und Durchfall.6 Man kannte schon die Einkochung des Mostes; geschah dies bis auf die Hälfte, so hiefs er σίραιον oder σίραιος οΐνος, wenn bis zum dritten Teile, ἔψημα.

Wenn die Hippokratiker den Wein auch als Heilmittel nicht allein für sich anwandten, so läßt sich doch aus verschiedenen Stellen schließen, daßs sie ihn wegen der oben erwähnten Eigenschaften auch als Arzenei verordneten, vorzüglich in einer Mischung mit Honig (μελιήδης οἶνος) und Milch (οἶνογαλή), auch wird er äußerlich angewandt, indem frisch geschorene Wolle (in der sich noch der schweißige Schmutz befand) mit Wein getränkt (lanae succidae imbutae vino) zu Umschlägen benutzt wurde. 7

de morb. II. 27.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de salubr. dieta 1.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de vict. acut. 6, 8.

<sup>4</sup> l. c. 18.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> l. c. 25; de dieta II. 22.

<sup>6</sup> de dieta II. 23.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> de morb. II. 13.

Außer dem Weine wurde auch der Saft unreifer Trauben (ὀμφάχιον) angewandt, aber fast nur äußerlich, bei Augenkrankheiten. Nach Dioskorides¹ wurde er auf folgende Weise bereitet: die Trauben werden kurz vor der Reife gepflückt, drei bis vier Tage lang an der Sonne stark gedörrt, alsdann ausgepreßt und in irdenen Gefäßen (κάδος) aufbewahrt. Einen anderen Trank bereiteten sie aus den Trestern (στέμ-φυλα) und gaben ihn als Erquickung bei Fiebern,² ebenso lieferten die Rosinen mit Wasser maceriert ein angenehmes Getränk.

Weitere diätetische Getränke bereiteten sie durch Maceration der Früchte der Myrte, des Saflors, der Äpfel und Quitten, durch Kochen von Leinsamen, äthiopischem Kümmel, Dill u. a.<sup>3</sup>

- 6. Essig (ð $\xi \nu_5$ ) galt für kühlend und gelinde stopfend. Mit Wasser und Honig vermischt ( $\partial \xi \dot{\nu} \mu \epsilon \lambda t$ , acetum mulsum) diente er als kühlendes Getränk, auch wurde er als Geschmackskorrigens anderen Tränken, z. B. Abkochungen von Hülsenfrüchten, zugesetzt. Als Arzeneimittel er soll die Respiration erleichtern und auf den Urin wirken wird er mit Wasser bei Gehirnentzündung gegeben, äußerlich zu Räucherungen und Waschungen in Frauenkrankheiten angewandt.
- 7. Honig (μέλι) vertrat als allgemeines Versüßungsmittel die Stelle des Zuckers, den die Hippokratiker noch nicht kannten. Griechenland war reich an Honig, den besten lieferte Attika, und zwar der Hymettus, und unter den Inseln Sizilien. Als diätetisches Mittel fand er, wie wir bereits gesehen, viel Anwendung; sehr geschätzt war ein Auszug der Waben oder Honigkuchen mit Wasser, unter Zasatz von Dillsamen, als Fiebertrank; aber auch als Arzenei war er beliebt. An und für sich ist er wärmend und trocknend, wird aber durch Zusatz von Wasser

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> mat. med. V. 8.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de vict. acut. 30.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de vict. acut. 30; de morb. III. 30.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> de dieta II. 23.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de morb. II. 15.

<sup>6</sup> l. c. 20. ἄξυς λευχός, acetum album, heifst er zum Unterschiede von acetum ex Cypria fico und acetum Alexandrinum; vergl. Plin. h. nat. XIII. 7 und Dioscor. I. 141, V. 37. Ai anderen Stellen nenen ihn die Hippokratiker acetum vinosum; auch unterscheiden sie zwischen schwachem und starkem Essig (acetum acerrimum), de ulceribus 9.

<sup>7</sup> l. c. 26; de nat. mul. 6, 7.

<sup>8</sup> de morb, III, 30.

feuchtend, den Schleim hält er zurück, die Galle und den Urin führt er ab.  $^1$  Hippokrates sagt, daß reiner Honig viel kräftiger wirke als ungemischter Wein.  $^2$  Äußerlich dient er zur Reinigung von Geschwüren und zur Anfertigung von Stuhlzäpfchen, deren oberer Teil mit Galle bestrichen wurde ( $\beta\dot{a}\lambda a vos~\mu s \lambda t t i \delta \eta s$ ).  $^3$ 

- 8. Obst  $(\delta\pi\omega\rho\eta)$ . Vom Kernobst heißt es im allgemeinen, daß es die Verdauung befördert, und zwar das frische mehr als das getrocknete; besonders genannt werden die Maulbeere, Birne, der Apfel, die Quitte, Gurke, Melone, welche teils abführend, teils stopfend wirken, ferner die Feige, Mandel und Weintraube. Die süßen Trauben und Feigen wurden nur vollständig reif für gesund und wohlthuend gehalten, sie wirkten gelinde abführend.
- 9. Getreide. Die den Griechen bekannten und zu den verschiedensten Zwecken gebrauchten Cerealien sind die Gerste (κριδή), der Weizen (πυρός), Spelz (ζεῖα) und der Hafer (βρόμος); die erste Stelle nimmt aber die Gerste als das älteste<sup>5</sup> und am vielfachsten verwertete Nahrungsmittel ein. Die Hippokratiker kennen drei Arten: 1. die gewöhnliche Gerste (χριδή), Hordeum vulgare, L., 2. die Dreimonatsgerste (χριδή τριμήνη oder δίστοιχος), Hord. distichon, 3. die Achillesgerste (κριδή ἀγιλληίδης). jedenfalls Hord, hexastichon. 6 Sie wird sowohl ganz als geschält und gemahlen angewandt; im ersteren Falle dient sie mehr als Arzenei. z. B. bei Pleuritis mit verdünntem Essig in Beuteln zu Umschlägen.7 Die Spreu dient zu Räucherungen. 8 Die erste und wichtigste Rolle in der ganzen Diätetik des Hippokrates spielt die aus der geschälten Gerste bereitete Ptisane (πτισάνη), deren Anwendung bei allen Krankheiten, namentlich aber bei den Fiebern, geraten wird. (Sie vertrat die Stelle unseres Haferschleims.) Das Schälen geschah durch wiederholtes Einweichen der Gerste in Wasser, Trocknen an der Sonne und Stoßen in einem Mörser. Sie wurde nach Dioskorides mit der zehnfachen Menge Wasser gekocht und etwas Salz hinzugegeben. Welchen Wert der alte

¹ de dieta II. 23.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de vict. acut. 27.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de morb. III. 15.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> de dieta II. 29, 30.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Antiquissimum in cibis hordeum, Plin. XVIII. 14.

<sup>6</sup> de morb. III. 30; cfr. Theophr. h. pl. VIII. 4 (12).

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> de vict. acut. 11.

<sup>8</sup> de nat. mul. 29.

weise Arzt diesem Mittel beilegt, geht nicht allein aus dem vielfältigen Gebrauche hervor, sondern dies bekunden auch seine beredten Worte. mit welchen er dasselbe empfiehlt: "Von allen Speisen und Getränken". sagt er,1 "scheint mir in akuten Krankheiten die Ptisane den größten Vorzug zu verdienen, und ich lobe alle die, welche sie anwenden, denn ihr Schleim ist leicht verdaulich, gleichmäßig und angenehm und mäßig feucht: sie löscht den Durst, hat weder etwas Zusammenziehendes, noch verursacht sie Blähungen und Poltern im Unterleibe, da sie beim Kochen bereits so sehr aufgequollen ist, als ihr möglich war. Daher sollen diejenigen, welche die Ptisane überhaupt anwenden, so zu sagen den Topf nicht leer werden lassen, sondern unaufhörlich reichen, es sei denn, dass eine Arzenei oder ein Klystier den Gebrauch unterbricht. Diese Vorzüge", sagt er weiter, "hat die Ptisane aber nur dann, wenn sie aus der besten Gerste bereitet und gut gekocht ist. "2 Hippokrates unterscheidet streng von der (eigentlichen nahrhafteren) Ptisane (πτισάνη, παχεῖα), in welcher die Grütze gelassen wurde, den durch Leinewand kolierten (πτισάνης, χύλος)3 dicklichen Schleim, rät aber, die erstere anfangs namentlich bei Fiebern nicht zu geben, sondern bloß den leichter verdaulichen Schleim. Auch äußerlich wird sie zum Klystier mit Zusatz von Honig gebraucht.4 (An vielen Stellen in den Hippokratischen Schriften findet sich der Ausdruck ρόφημα, welcher von Dierbach [S. 12] für die Bezeichnung eines besonderen Trankes, als Übergang zu den konsistenteren Speisen, Dieses dürfte indes wohl kaum zutreffen, vielmehr gehalten wird. ρόφημα bloss die allgemeine Bezeichnung für schleimiges Getränk [sorbitio, sorbitium] sein.) 5

Zur Verbesserung des Geschmackes wird der Ptisane dann öfters Honigöl oder irgend ein gewürziges Kraut zugesetzt, besonders Cuminum.  $^6$ 

Weiterhin wurde durch Maceration der Gerste ein Wasser, χρίδινον 7 (aqua hordacea), bereitet, das leichter war und nicht eine so allgemeine Anwendung fand als die Ptisane; auch lassen einige die Gerste vorher rösten. Eine eigentümliche Mischung wird unter dem Namen χυχεόν

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> de vict. acut. 5.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> l. c. 7.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> l. c. 4, 10.

<sup>4</sup> de intern. affect. 61.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Vergl, de vict. acut. 21, 24 a. a. O.

<sup>6</sup> de affection. 39.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> de vict. acut. 29; de morbis III. 30.

(cyceon) genannt. Die einfachste Art, diesen Trank (eigentlich eine Art Brei) zu bereiten, war, Gerstenmehl mit Wasser zu kochen. Die Hippokratiker lassen denselben aber auch durch Kochen mit Milch, unter Zusatz mit noch anderen Substanzen, herstellen; in dieser Form war er sehr nahrhaft und wirkte, je nach der Wahl der Milch, abführend oder stopfend. Im Anfange von Fieberkrankheiten warnt Hippokrates vor diesem Gericht, will überhaupt, daß man mit den Tränken erst dann beginnen soll, wenn die Krankheit sich entwickelt hat (reif ist).

Unter den aus der Gerste bereiteten konsistenteren diätetischen Mitteln erwähnen die Hippokratiker zunächst die μάζη (maza), ein brotartig gekneteter und gedörrter Teig; ist dieses an und für sich schon eine nahrhafte Speise, so wird sie noch viel zuträglicher, wenn die maza vorher in süßem Wein eingeweicht wird, dann wirkt sie auch vorteilhaft auf die Verdauung. 4 Ein anderes Gericht ist die polenta, ωμήλυσις, aus rohem, ἄλφιτον, aus gedörrtem Schrot. Die Bereitung wird auf folgende Weise angegeben: 5 die Gerste wird, mit Wasser angefeuchtet, eine Nacht stehen gelassen, am folgenden Tage gestoßen und zwischen Steinen gemahlen. Einige rösten die Gerste erst tüchtig, feuchten sie dann und mahlen nach dem Trocknen; andere gebrauchen die frische, aus den grünen Ähren genommene Frucht, reinigen sie, stoßen sie noch feucht im Mörser und waschen sie in Körben aus; darauf trocknen sie dieselbe wieder an der Sonne, stoßen und mahlen sie. Von dem auf die eine oder andere Art zubereiteten Mehle setzen sie zu je zwanzig Pfunden drei Pfund Leinsamen, ein halbes Pfund Koriander und einen Becher (vier Drachmen) Salz. Alles wird gemischt, gedörrt und auf der Mühle Zur längeren Aufbewahrung wird es in neue Kruken gemahlen. verpackt.

Ähnlich wie die Gerste, nur in viel beschränkterem Maße, wurden auch die anderen genannten Getreidearten, vereinzelt auch die Hirse (κέγχρος), angewandt. 6 Dem Weizen wird größerer Nährwert beigelegt.

10. Gemüse (λάχανον). Hippokrates selbst empfiehlt nur sehr wenige von den Gemüsen, namentlich ist er kein Freund der Hülsenfrüchte, weil

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> l. c. 20.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de dieta II. 9.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de vict, acut. 24.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> de dieta Π. 8.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Plin, h, nat, XVIII. 7 (14).

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> de morbis II. 19.

sie, obwohl sehr nahrhaft. Blähungen verursachen und jede derselben eine besondere Unzuträglichkeit besitzt. Sehr viel hält er auf Lauch und Zwiebeln, sie sind ein gutes Diureticum; auch empfiehlt er sie denjenigen, welche entweder dem Weine im Übermaß zugesagt haben oder zu einem Gelage gehen wollen. 1 An anderer Stelle werden besonders der Kohl und dessen Saft,2 die Rübe, der Hollunder, welche gelindes Abführen bewirken, gelobt, ferner der Koriander, das Basilienkraut. So war es das Bestreben der Hippokratiker, den durch die Krankheit geschwächten Körper von der Krankenkost abzugewöhnen und den Verdauungsapparat durch allmählichen Übergang zu kräftigen Speisen an seine gewohnte Thätigkeit zu bringen. Dabei regelten sie auch alle sonstigen Verrichtungen der Rekonvalescenten, so die Arbeit, das Spazierengehen und Aufhalten in frischer Luft, die Zeit und Art des Schlafes mit Rücksicht auf die Jahreszeit, 3 Während des Essens soll hinreichender Trunk genommen und nach der Mahlzeit dem Körper durch einen kurzen Schlaf Ruhe gegönnt werden.4

Um sich vor allen Krankheiten zu schützen, stellen sie als Generalregel auf, an jedem zehnten Tage zu fasten, am folgenden Tage ein Bad zu nehmen und kräftige Speise zu genießen.  $^5$ 

11. Eine besondere Beachtung verdienen die Bäder. Sie gehörten, wie bei den alten Völkern überhaupt, so auch bei den Griechen, zu den gewöhnlichsten Lebensbedürfnissen. Auch die Asklepiadeen wurden ja immer an solchen Orten errichtet, wo sich zum Baden geeignete Quellen befanden. In den Hippokratischen Schriften werden sie bei Regelung der Diät und selbst als Heilmittel oft genannt; es wird unterschieden zwischen einem Bade in gewöhnlichem kaltem, warmem und in Salzwasser. Das erstere feuchtet und kühlt, Salzwasser dagegen trocknet und wärmt, warme Bäder machen mager und kühler. Hippokrates selbst empfiehlt das Bad in vielen Krankheiten, hält es aber nur dann für heilsam, wenn die Einrichtungen in den Häusern so getroffen sind, daß der Kranke bequem hinein- und heraussteigen kann. Auch der Abreibungen und Übergießungen gedenkt er und ordnet dabei an, daß die ersteren mit

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> de vict. acut. 59.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de nat. mul. 42; de affect. 48.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de dieta III. 2.

<sup>4</sup> l. c. 8.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Hipp. de sanit, tuenda ad Mecaenat. 10.

Wasser, dem ein geeignetes Medikament zugesetzt ist, die anderen mit vielem, etwas warmem Wasser gemacht werden.¹ Nach dem Bade ließ man gern süßen Wein mit Wasser meist etwas angewärmt trinken,² häufig wurde auch der Körper mit wohlriechenden Salben, Lorbeeröl eingerieben.³ Auch Sitzbäder verordneten die Hippokratiker, besonders bei Uterusleiden; sie ließen dieselben entweder aus warmem Wasser oder Öl, Lorbeerwasser oder Meerwasser bereiten.⁴ Mineral- und Thermalbäder finden sich nicht ausdrücklich erwähnt, obgleich Hippokrates warme Quellen kennt, von denen er sagt, daß sie sich besonders an solchen Orten finden, wo Metalle, Schwefel, Alaun, Natron, Erdpech in der Nähe vorkommen.⁵

Endlich muß noch eines besonderen Verfahrens gedacht werden. welches sich als eine Hauptsache in der ganzen Hippokratischen Behandlungsweise geltend macht, nämlich das so sehr beliebte Purgieren sowohl per superiores als per inferiores ventres. Bei aller und jeder Krankenbehandlung spielt ein Abführmittel die erste Rolle, dessen schwächere oder kräftigere, häufigere oder seltenere Anwendung meist den Anfang der Kur bildet. Bei den Fiebern sollen nur Klystiere oder Suppositorien gegeben werden.6 Nicht minder sind aber die Hippokratiker darauf bedacht, auch bei dem gesunden Organismus die Verdauungswege stets offen zu halten, daher empfehlen sie öfter ein Abführmittel, namentlich aber zeitweilig ein Vomitiv. Letzteres soll besonders im Winter angewandt werden (sex menses hibernos vomendum est), 7 weil diese Zeit die Schleimbildung mehr begünstigt und Krankheiten des Kopfes mit sich bringt. Als diätetisches Brechmittel diente Kitzeln des Schlundes mittels einer Feder, 8 reichliches Essen irgend welcher Speisen (Gemüse), nachheriges Trinken von vielem erst reinen, dann verdünnten Weine und anhaltendes Spazierengehen, oder für starke und fettleibige Personen der nüchterne Genuss von Hysop in Wasser mit Essig und Salz. Wer diese Kur zweimal im Monat gebraucht,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> de vict. acut. 31, 32.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de morb. III. 24.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de morb. mul. II. 101; I. 100.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> de morb. mul. II. 61; III. 15.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de aëre, aquis et loc. 13.

<sup>6</sup> de purgant. 5.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> de salubr. dieta 5.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> de intern, affect, 7.

soll zwei Tage hintereinander brechen. Die Hämorrhoidarier sollen dieselbe dreimal im Monat alle sieben Tage durchmachen. Die Abführmittel sind mehr für den Sommer geeignet, weil dann der Körper mehr von der Galle und der Kolik belästigt wird. Am besten dienen hierzu Klystiere aus Milch, Linsenabkochung, oder Salzlake, Meerwasser. 3

Die diaphoretische Methode bestand hauptsächlich darin, daß viele warme Getränke und Waschungen gebraucht wurden, dann der Patient gut zugedeckt und ihm ein Trank aus Silphium, Trifolium u. s. w. gegeben wurde.<sup>4</sup>

### Eigentliche Arzeneimittel.

#### 1. Die animalischen Mittel.

Die eigentlichen Arzeneimittel sind, wie früher erwähnt, aus allen drei Naturreichen genommen.

Zu den animalischen gehören außer den schon bei der Diätetik genannten die Fette verschiedener Tiere, so der Schweine, Gänse, der Ziegen und Schafe,<sup>5</sup> die Butter,<sup>6</sup> das Gehirn mancher Tiere. Diese fanden innerliche Anwendung, besonders aber dienten sie zur Bereitung von Salben.<sup>7</sup> Ferner das Wachs ( $z\eta\rho\delta\varsigma$ ). Es wird gelbes und weißes genannt<sup>8</sup> und dient zum Räuchern und zur Salbenbereitung, namentlich wurde es mit Öl zu einem Cerat ( $z\eta\rho\omega\mu\alpha$ ) zusammengeschmolzen.<sup>9</sup>

Als das beste galt nach Dioskorides<sup>10</sup> das pontische und kretische; letzteres hatte einen großen Gehalt an Bienenharz (propolis). Es soll ziemlich dunkelgelb und etwas fett anzufühlen sein. Die Bereitung und Bleiche gibt er und mit ihm Plinius<sup>11</sup> in folgender Weise an: Die Waben werden wiederholt mit Wasser ausgekocht, um allen Honig zu entfernen, darauf über dem Feuer geschmolzen und durch Leinen koliert; nach abermaligem Schmelzen wird es in Gefäße, die sehr wenig Wasser

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> l. c. 7; de morb. II. 13.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de vict. acut. 36.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de salubr. dieta 6.

<sup>4</sup> de morb. II. 38.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> 1. c. 9, 29; de morb. mul. I. 128; de ulcerib. 14.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> de morb. mul. I. 111.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> l. c. I. 89.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> de nat. mul. 29.

<sup>9</sup> de vict. acut. 39.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> mat. med. II. 72.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> h. nat. XXI. 14 (49).

enthalten, ausgegossen. Um es zu bleichen, wird das Wachs unter freiem Himmel der Luft ausgesezt, dann in Meerwasser unter Zusatz von Natron gekocht. Dieses wird mit frischem Meerwasser drei bis vier Mal wiederholt. Das obenauf schwimmende Wachs wird dann mit einem Löffelchen in Gefäße abgefüllt und wiederholt mit frischem Meerwasser ausgekocht. Nachher wird es in Scheiben auf Binsengeflecht dem Sonnen- und Mondlicht ausgesetzt. Die schönste Weiße erhält es, wenn es nach dem Bleichen noch einmal gekocht wird.

Die Galle  $(\chi o \lambda \acute{\eta})$  verschiedener Tiere, z. B. des Meerskorpions,<sup>1</sup> am meisten aber die Ochsengalle, welche mit Wein zerrieben innerlich, sehr viel aber äußerlich zum Bestreichen der Suppositorien angewandt wurde.<sup>2</sup>

Horn (zέρας) der Hirsche und Böcke diente zu Räucherungen; das gebrannte Horn wurde mit Wein und ungeröstetem Gerstenschrot bei Krankheiten des Uterus gegeben.<sup>3</sup> Die schon genannte schweißsfeuchte, frisch abgeschnittene Schafwolle (εἴρια οἰσυποῦντα) hielt man für besonders heilsam zu Umschlägen und zum Verband frischer Wunden.<sup>4</sup> Durch die Bereitung und Anwendung des Lanolin ist dieselbe in neuerer Zeit wieder zu Ehren gekommen.

Bibergeil (ἔρχις καστόριος) wurde schon im Altertum sehr hochgeschätzt und findet bei den Hippokratikern, namentlich in Frauenkrankheiten, vielfache Anwendung. Wie der Name sagt, hielt man es für den Hoden des männlichen Bibers, welchen Irrtum erst im 16. Jahrhundert ein Arzt und Naturforscher Rondeletius aufklärte. Für das beste galt das pontische, diesem zunächst stand das afrikanische, das schlechteste war das spanische. Es wurde nicht nur innerlich mit verschiedenen Aromaticis gegeben, sondern auch zum Räuchern gebraucht. 5

Buprestis (βούπρηστις), ein Insekt, nach Dioskorides,  $^6$  der eine weitere Beschreibung nicht gibt, eine Art spanischer Fliegen. Trotz eingehender Untersuchungen ist das Tier nicht mit Sicherheit bestimmt, einige halten es für Carabus bucida, weil sein Stich den Kühen und Pferden gefährlich ist, andere für Cimex boccarum, noch andere für Lytta segetum. Es

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> de morb. mul. I. 108.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de morb. mul. I. 128; de nat. mul. 29.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de nat. mul. 22; de morb. mul. I. 30; II. 69.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> de ulcerib. 13.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de nat. mul. 3; de superfoet. 19.

<sup>6</sup> mat. med. II. 51.

ist ein sehr scharfes Mittel, dient äußerlich gegen Geschwüre, in Mutterkränzen zur Beförderung der Menstruation und gegen Wassersucht. Öfter wird es den Canthariden, um deren Wirkung zu verstärken, zugesetzt. (Denselben Namen führt auch eine Pflanze, welche von einigen Schriftstellern des Altertums als Gemüsepflanze und Gegenmittel gegen Gift angeführt wird, Bupleuron rotundifolium, L.)2

Spanische Fliege (κάνθαρις). Nach Dioskorides und Plinius 3 ist es ein buntes Insekt, das aus einem Wurm entsteht, mit gelben Querstreifen auf den Flügeln und fett - das einfache, magere, ist nichts wert. Es wächst auf der Hundsrose oder auf der Esche, auch auf der weißen Rose, letzteres ist aber weniger wirksam. Somit kann es nicht unsere spanische Fliege (Lytta vesicatoria) sein, sondern vielleicht Meloe Cichorei. Es wurde für sehr giftig gehalten und nach Meinung der meisten Forscher befand sich das Gift in den Flügeln, den Beinen und dem Kopfe. Deshalb läfst Hippokrates diese Teile entfernen und den übrigen Körper zum arzeneilichen Gebrauch verwenden. Die Canthariden bilden ein sehr beliebtes Mittel zur Beförderung der Katamenien und bei der Wassersucht innerlich und äußerlich. So sollen drei Käfer nach Entfernung der Flügel. Beine und Köpfe in Wasser zerrieben und dann mit einer saftigen Feige gegeben werden. Oder man soll fünf Stück ohne Flügel, Beine und Köpfe mit Myrrhe, Weihrauch und Honig mischen und hieraus ein Suppositorium von der Größe eines Gallapfels machen und dasselbe in Rosen- oder ägyptische Salbe getaucht einführen.4

Der Fluskrebs (zaρχινὰς ποταμή) wird empfohlen zum Austreiben des abgestorbenen Fötus. Dieselben sollen mit den Wurzeln von Ruta und Rumex zerrieben, eine Nacht in Honigwasser stehen und dann nüchtern genommen werden. <sup>5</sup>

Die Meerschildkröte ( $\chi \in \lambda \acute{\omega} \nu \eta$   $\vartheta a \lambda a \sigma \sigma \acute{\nu} \eta$ ). Von ihr sollen gewisse Teile verbrannt, zerrieben und mit Frauenmilch und Granatapfelsaft äußerlich gegen Unfruchtbarkeit gebraucht werden. Die Leber von einer lebenden Schildkröte genommen, soll mit Frauenmilch und Irissalbe gemischt in Geburtswehen wirksam sein.  $^6$ 

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> de morb. mul. I. 50, 100; de nat. mul. 3, 29.

 $<sup>^2</sup>$  Vergl. The ophr. h. pl. VII. 7, 3.  $\,$  Plin. h. nat. XXII. 22 (36).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> mat. med. Π. 51. Plin. h. nat. XXIX. 4 (30).

<sup>4</sup> de vict. acut. 66; de morb. mul. I. 308; de nat. mul. 29.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de morb. mul. I. 128.

<sup>6</sup> de morb. mul. I. 101.

Ferner gebrauchte man den kleinen Tintenfisch (βολβίδιον), die Seerosenzunge (βὰτον γλώσση), Seesterne (ἄστεραι θάλασσαι) u. a. <sup>1</sup>

Endlich finden wir noch in einigen der unechten Hippokratischen Schriften eine Anzahl jener wunderlichen und widerlichen Mittel, denen in der alten Arzeneimittellehre, wie wir mehrfach zu sehen Gelegenheit hatten, eine so bevorzugte Stelle eingeräumt wurde: Urin von Menschen und Tieren, der von den Eselshufen abgeschabte Schmutz wurde mit Lorbeeren und Eisenschlacken zum Räuchern, Ziegenkot mit Wein innerlich zum Austreiben des toten Fötus und zur Beförderung der Menstruation gebraucht u. dergl.<sup>2</sup> Sie wurden sämtlich nur in Frauenkrankheiten angewandt. Wenn diese Mittel nur in geringer Anzahl und in wenigen Schriften vorkommen, so liegt dieses eben in der hohen Achtung des Hippokrates und der ihm nahestehenden Ärzte vor der medizinischen Kunst, in der sittlichen Würde, die sie ihrer Berufsthätigkeit entgegenbrachten, mit der sie allen Aberglauben und alle Charlatanerie aus dem Grunde verabscheuten, und in dem Bestreben, der Medizin auch dem Volke gegenüber eine bevorzugte Stelle zu verschaffen und zu bewahren.3

#### 2. Mineralische Mittel.

Die aus dem Mineralreich gewonnenen Arzeneimittel bilden bei der so geringen Bedeutung der Chemie in Griechenland eine nur sehr beschränkte Zahl. Von den Alkalien und Erden finden wir in den Hippokratischen Schriften angewendet:

Das Natron ( $\nu i\tau \rho o \nu$ ). Wie bereits an anderen Orten erwähnt, ist es nicht der Salpeter, sondern die Soda, welche nach Dioskorides<sup>4</sup> und Plinius<sup>5</sup> aus Ägypten, Lydien und Karien gebracht wurde. Als das feinste galt die spuma nitri, auch ophronitrum genannt, welches sich nach starkem Tau bildete. Sie unterschieden das rote (durch einen Eisengehalt gefärbte) und das ägyptische und wenden dasselbe in zahlreichen Fällen innerlich und äußerlich an. Das gebrannte Natron diente zum Ätzen bei Geschwüren und in Uterusleiden.

 $<sup>^1</sup>$  de nat. mul. 68; de morb. mul. II. 25, 79.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de morb. mul. I. 101; de nat. mul. 7, 6, 29, 98.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Vergl. de veteri medicina und de decent. ornatu.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> mat. med. V. 94 u. 95.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> h. nat. XXXI. 10.

<sup>6</sup> de morb. mul. I. 30; de sterilib. 22; de morb. mul. I. 101.

Kalk  $(\tau i\tau a \nu o \varsigma)$  und Gyps  $(\gamma i \psi o \varsigma)$ . Den besten gewann man durch Brennen des Marmors. <sup>1</sup> Sie fanden beide meist äußerliche Anwendung, der Kalk mit anderen Ingredienzien als Ätzmittel. Aus dem Umstande, daß der Gyps mit Mehl zu gleichen Teilen gemischt innerlich gegeben wurde, sollte man mit Recht schließen, daß derselbe nichts anderes als Kalk bedeutet habe. <sup>2</sup>

Töpfererde (γῆ κεραμῖτις) und Walkererde (γῆ σμηκτρίς). Die erstere ist Bolus alba oder vulgaris und diente als kühlender Umschlag, die andere wahrscheinlich die terra cimolia des Dioskorides (V. 139) oder die creta cimolia des Plinius (XXXVI. 17) und diente mit Wein, Rosensalbe und Traubensaft gegen das Ausfallen der Haare.

Samische Erde  $(\gamma\tilde{\eta} \sigma \alpha \mu i\eta)$ , nach der Beschreibung von Dioskorides und Plinius wohl nichts anderes als Bolus alba. Dierbach (p. 276) führt eine terra samia nigra an und bemerkt, daß er dieselbe nicht deuten könne. Ob an der betreffenden Stelle (de nat. mul. 29) wirklich eine "schwarze samische Erde" gemeint sei, dürfte zweifelhaft sein. Im griechischen Texte stehen die Worte:  $\tau \dot{\eta} \nu \gamma \dot{\eta} \nu \tau \dot{\eta} \nu \mu \dot{\epsilon} \lambda a \nu a \nu \tau \dot{\eta} \nu \sigma a \mu \dot{\iota} \eta \nu$ , und könnten es, hinter  $\mu \dot{\epsilon} \lambda a \nu a \nu$  ein Komma gedacht, recht gut zwei verschiedene Ausdrücke: "schwarze Erde und samische", sein. Weder bei Theophrast, noch bei Dioskorides und Plinius ist irgend eine Andeutung über terra samia nigra, wohl aber haben die beiden letzteren, Dioskorides V. 144, Plinius XXXV. 16 (56), eine  $\gamma \dot{\eta} \dot{\alpha} \mu \pi \epsilon \lambda \dot{\tau} \iota \iota \varsigma$ , terra ampelitis oder pharmacitis, welche schwarz ist. Dieselbe ist eine Art Erdpech und wurde zum Verkleben der Weinstöcke (daher der Name) gebraucht, diente aber auch dem arzeneilichen Gebrauche (usus ad molliendum discutiendumque est).

Eretrische Erde ( $\gamma\tilde{\eta}$  èρέτρως), Thon oder Erde aus Eretria auf Euböa, diente zu Umschlägen, welche vor dem Schneiden oder Brennen zur Ausfindigmachung der leidenden Stelle aufgelegt wurden.  $^4$ 

Miltos ( $\mu i \lambda \tau \sigma \varsigma$ ). Was ist miltos? Diese sowie alle die Arzeneimittel der Hippokratiker betreffenden Fragen lassen sich aus den Schriften selbst nicht beantworten, da dieselben ohne alle und jede nähere Bezeichnung angeführt werden; wir müssen uns daher auf diejenigen Schriftsteller

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Theophr. de lapid. II.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de morb. mul. I. adj. 2; de nat. mul. 29.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de morb. mul. II. 67.

<sup>4</sup> de morb. III. 27.

des Altertums, welche über Naturwissenschaften und materia medica geschrieben haben, verlassen. Diese sind namentlich Theophrast, Plinius und vor allem Dioskorides; den ersteren hat Plinius augenscheinlich fleisig benutzt. Nach allen dreien ist miltos eine rote Erde, welche nach Angabe des ersteren mit verschiedenen Metallerzen vorkommt, so in Eisengruben, aber auch für sich gefunden wird. Als die beste gilt die aus Ceos; er unterscheidet drei der Farbe nach verschiedene Modifikationen: sie wird auch durch Rösten des Ockers (ἄγρα) bereitet. 1 Dioskorides unterscheidet das für den medizinischen und technischen (Maler-) Gebrauch. Das erstere kommt in bester Qualität aus Sinope in den Handel, wohin es aus Kappadozien nach stattgefundener Reinigung gebracht wird. Es ist dicht, schwer, lederfarbig, nicht steinig und wird in Klystieren, Pflastern und Suppositorien wegen seiner austrocknenden Eigenschaft angewandt.<sup>2</sup> Plinius<sup>3</sup> fügt diesem noch hinzu, dass es zur Verfälschung der Mennige gebraucht werde. Wenn man hierzu das nimmt, was Tournefort (Reise 3, 133, bei Dierbach p. 244) darüber sagt, so dürfte der miltos der Alten nichts weiter sein, als Bolus rubra. Sie gebrauchten denselben nur äußerlich. 4

Alaun (στυπτήρια) fand nur äufserliche Anwendung als Zusatz zum Klystier oder Cataplasma und als Einstreupulver. Die Hippokratiker kannten drei Arten, den spaltbaren (σχίστη), den aus Melos (μηλίη) und den ägyptischen (ἀιγυπτίη). Den letzteren wandten sie auch gebrannt an.  $^5$ 

Salz (ἄλς) wird den Tränken nicht allein als Würze zugesetzt, sondern seiner schleimführenden und reinigenden Kraft wegen sehr häufig als innerliches und äußerliches Arzeneimittel angewendet, oft wird nur ein einziges Korn den Klystieren zugesetzt. Bei Frauenkrankheiten wird sogar ein medicamentum ex sale compositum angeführt. Das beste Salz kommt aus Cypern, Libyen und Sizilien. Die Hippokratiker ziehen das ägyptische Salz vor. Mit Myrrhe und Aromaticis soll es Unterleibskrankheiten heilen, gut getrocknet und mit Honig zur

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Theophr. de lapid. VIII. 5.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> mat. med. V. 77.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> nat. hist. XXXV. 6 (14).

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> de superfoet. 27; de ulcerib. 14.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de sterilib. 13; de ulcerib. 12.

<sup>6</sup> Dioskor, V. 90.

Trocknis geröstet dient es als Streupulver in Wunden.  $^1$  Zu letzterem Zwecke gebrauchte man auch Bimsstein (zίσσηρις).  $^2$ 

Schwefel  $(\mathcal{G}\varepsilon \tilde{t}o\nu)$  fand sich in vorzüglicher Qualität auf Melos und Liparia.

Erdpech (ἄσφαλτος) kommt nach Dioskorides 3 in Phönizien, Sidan, Babylon und Zacynthos vor, das beste aber ist das aus dem toten Meere gewonnene, in Sizilien findet es sich flüssig und wird dort zum Brennen in Lampen benutzt. Er unterscheidet zwei Arten, das purpurrot glänzende und das schwarze, schmutzige. Plinius terwähnt ein Bitumen aus Babylon von weißer Farbe (ibi quidem et candidum gignitur). Bei Flavius Josephus in seiner Geschichte der jüdischen Gefangenschaft (lib. 4) findet sich über die Eigenschaften des Asphalts die wunderliche Angabe, die auch Plinius (h. nat. VII. 15) bestätigt, daß die zusammengebackenen Klumpen (et figura et magnitudine tauris capite detruncatis similes) sich nur durch Urin und Menstruationsblut auflösen. In ältester Zeit vertrat es die Stelle des Mörtels. Die Hippokratiker wenden es innerlich mit Nitrum und castoreum, äußerlich zu Salben und Räucherungen an. 5

Von den Metallen kommen in den Hippokratischen Schriften nur wenige vor, das Eisen  $(\sigma i \partial \eta \rho o \varsigma)$ , Blei  $(\mu i \lambda \upsilon_j \bar{\imath} \partial o \varsigma)$ , Zinn  $(z a \sigma i \tau \varepsilon \rho o \varsigma)$  und Kupfer  $(\chi a \lambda z \delta \varsigma)$ . Dem damaligen Standpunkte der Chemie entsprechend (an einer einzigen Stelle wird der Bereitung des metallischen Eisens durch wiederholtes Schmelzen gedacht) ist von Präparaten kaum die Rede; Blei und Zinn dienen nur zur Anfertigung verschiedener Apparate, Röhren, Sonden (specilla) und Pessarien (fistulae plumbeae) (statt unserer Prefsschwämme und Laminarien), um die Muttermundöffnung zu erweitern, vom Eisen und Kupfer gebrauchte man die natürlich vorkommenden Erze entweder so wie sie sich fanden oder geröstet.

Chalcitis  $(\chi a \lambda \lambda \tilde{\tau} i \tau_5)$  und Misy  $(\mu i \sigma o)$ . Was man unter diesen beiden Namen damals verstanden hat, läßt sich mit Sicherheit nicht ermitteln, da die außschlußgebenden Autoren nicht übereinstimmen, wahrscheinlich wurden damit verschiedene Substanzen bezeichnet. Nach Dioskorides 8

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> de morb. mul. I. 45, 63, 101; de úlcer. 12.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de morb. mul. II. 68.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> mat. med. I. 80.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> h. nat. XXXV. 15 (51).

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de morb. mul. I. 108, 101; de morb. mul. II. 22.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> de morbis IV. 28.

 $<sup>^7</sup>$  de morb. mul. II. 29; de morb. mul. I. 86. 28.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> mat. med. V. 80.

ist der Chalcitis ohne Zweifel ein Eisenerz, das sich beim Glühen in eine rote (croceo colore) Masse verwandelt. Das Misv aus Cypern sieht aus wie Gold, ist hart, hat auch auf dem Bruche das Aussehen von Gold und Sternenglanz. Galen (de simpl. med.) benennt mit dem ersteren den auf dem Eisenvitriol (χάλχανθος) beim Liegen an der Luft sich bildenden rotgelben Überzug (Oxyd) und sagt, dieser Chalcitis könne in Misy übergehen. Plinius1 dagegen beschreibt den Chalcitis als ein Mineral von Honigfarbe, zerreiblich und nicht steinig, aus dem das Kupfer gewonnen werde (ex quo aes coquitur); aus demselben Steine, sagt er etwas weiter, 2 werde auch das Misy dargestellt. Übrigens läfst sich Plinius hier eine große Ungenauigkeit zu Schulden kommen, denn kurz vorher<sup>3</sup> nennt er ein Mineral chalcites, aus dem gleichfalls Kupfer gewonnen werde, und fügt hinzu, 4 dass die Griechen dem atramentum sutorium (eine eisenhaltige Grubenflüssigkeit) durch den Namen γάλχανθος eine Verwandtschaft mit dem Kupfer gegeben haben (Graeci cognationem aeris nomine fecerunt et atramento satorio - appellant enim chalcanthon), beide haben nichts mit einander gemein als den Namen. Nach den Angaben des Dioskorides und Galen muss yalzites (chalcitis) Eisenvitriol sein, während man μίσυ (misy) für Schwefelkies halten könnte. Jenes wird häufig durch roten, dieses durch gelben Atramentstein über-Beide sollen blutstillende Wirkung haben, auch mit Traubensaft in Augenkrankheiten und als Streupulver bei Wunden heilsam sein. Das misy wird überdies sehr häufig in Frauenkrankheiten angewandt.<sup>5</sup>

Die Eisenschlacke (σχώρια σιδήρου) diente, in Urin abgelöscht, mit Zusatz von Lorbeeren als Bähmittel.6

Der Magneteisenstein (μαγνησίης λίθος) oder der das Eisen anziehende Stein (λίθος ῆτις τὸ σίδηρον άρπάζει) galt für ein schleimführendes Mittel und wurde mit Blei den Mutterkränzen zugesetzt.  $^7$ 

Bleioxyde (Mennige und Bleiglätte), μολύβδαινα, ἀργύριον ἄνθος, λυθάργυρον. Sie kommen teils natürlich vor, teils werden sie bei Gold-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> h. nat. XXXIV. 12 (29).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> l. c. (29).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> h. nat. XXIV. 2.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> l. c. 12 (32).

 $<sup>^5</sup>$  de vict. acut. 66; de morb. mul. I. adj. 3; de ulcer. 10; de morb. mul. I. 102, 104.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> de morb. mul. I. 101.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> de intern. affect. 23; de steril. 26.

und Silbergewinnung dargestellt (gignitur ex auro et argento). 1 Sie dienen zu äußerlichen Arzeneimischungen, Streupulvern bei Augenkrankheiten, gegen Pusteln im Gesicht, auch mit Öl gekocht zu Pflastern. 2

Bleiweiß ( $\psi\iota\mu\iota\theta\iota\nu\nu$ ), dessen Bereitung schon bei Theophrast und noch ausführlicher bei Dioskorides sich findet. Plinius kennt auch ein natürlich vorkommendes Bleiweiß, das ehemals in Smyrna gefunden und zum Anstreichen der Schiffe benutzt wurde. Die medizinische Anwendung bei den Hippokratikern ist nur eine äußerliche, wie die der vorigen.  $^4$ 

Öfter wird das Blei für sich zerrieben oder gewaschen (μόλοβδος πεπλόμενος oder λεῖος) in den Hippokratischen Schriften bei Wunden zum Einstreuen oder zur Salbe gebraucht. Dasselbe wird auf folgende Weise dargestellt: In einem bleiernen Mörser wird Wasser mit einem Pistill von Blei so lange gerührt, bis dasselbe schwarz und schlammig wird. Man läßt dann absetzen und sammelt den Niederschlag auf Leinewand, oder es wird Blei mit der Feile abgeraspelt und in einem steinernen Mörser unter Zusatz von Wasser fein zerrieben. 6

Das Kupfer (χαλεός) ist dasjenige Metall, dessen Bearbeitung die Griechen am frühesten verstanden und betrieben. Dazu gehören:

Kupferspäne (χαλχοῦ ρήματα oder ἄνθος), in fein verteiltem Zustande innerlich, am meisten aber gegen Geschwüre, als Zusatz zu Vaginalzäpfehen und als Streupulver in Wunden gebräuchlich. $^7$ 

Kupferschlacke ( $\chi \alpha \lambda z \alpha \tilde{\nu}$   $\lambda \varepsilon \pi i \zeta$ ) wurde gegen Wassersucht mit frischem Getreide gegeben, 8 äußerlich wie das vorige angewandt. 9 Aus diesen beiden Mitteln bestand das sog. "Pharmacum nigrum" ad omnia conveniens; dasselbe hatte drei Stärkegrade, welche von dem größeren oder geringeren Zusatz der Kupferspäne bedingt waren. 10

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dioskor, V. 65.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de morb. mul. I. adj. 4; de morb. mul. II. 68; de ulcer. 13.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Plinius h. nat. XXXV. 6.

<sup>4</sup> de ulc. 13; de morb. mul. 1. adj. 4.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de ulcer. 10, 11.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Dioscor. mat. med. V. 61.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> de morb. mul. I. 36, 101, 109; de fistul. 2.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> de vict. acut. 69.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> de morb. I. 88.

<sup>10</sup> de morb. mul. I. adj. 2.

Spodium, Kupferschwarz (σποδός, μέλαν τὸ χόπρων, Kupferoxyd), eine schwarze Masse, die von dem Estrich und aus den Kaminen der Kupferwerkstätten abgeschabt wurde; es kam aus Cypern und Illyrien. In den Hippokratischen Schriften kommt es häufig als äußerliches Mittel bei Augenkrankheiten (σποδός πεπλυμένη, gewaschenes Spodium) und Geschwüren vor. 1

Gebranntes Kupfer (χαλχός χεκαυμένος, Kupferoxydul). Das beste ist rot, beim Zerreiben in Zinnoberrot übergehend, weniger gut ist das schwarze, weil es zu sehr erhitzt ist. Das beste kommt aus Memphis, diesem am nächsten steht das cyprische. Die Bereitung geschieht auf mehrfache Weise; entweder durch bloßes Glühen alter Schiffsnägel, oder diese werden mit Schwefel, Salz, Alaun, oder mit einer dieser Substanzen allein in einem irdenen Gefäße längere Zeit der Glühhitze ausgesetzt.<sup>2</sup> Es dient mit Ebenholz und Safran als Augenmittel und Streupulver in Wunden.<sup>3</sup>

Grünspan (χαλχοῦ ἰός). Die künstliche Bereitung finden wir schon bei Theophrast, und Dioskorides erwähnt dessen natürliches Vorkommen auf Cypern, ebenso, daß er mit Marmor verfälscht werde; er gibt die Untersuchungsweise an, die sich aber nur auf das Gesicht und Gefühl beschränkt. <sup>4</sup> Die Hippokratischen Ärzte gaben den Grünspan innerlich mit Rettigsaft und Honig, äußerlich bei Augenkrankheiten und Geschwüren. <sup>5</sup>

Chrysokolla (χρυσόzολλα) wird von vielen Schriftstellern und Lexikographen für ein Kupfererz (kohlensaures Kupferoxyd, [Kolbe]) gehalten, aber wohl mit Unrecht, denn es ist, wie dieses der Name χρυσός und χόλλα, Goldleim, andeutet, nichts anderes als Borax. Nach den Angaben der drei alten Autoren kann sie kein Metall sein, sondern es ist eine in den Gold-, Silber- und Kupfergruben sich bildende Substanz, welche durch die Vermischung mit Kupfersalzen eine grüne Farbe hat. Nach Dioskorides ist diese lauchgrün, die beste kommt aus Armenien, dann kommt die macedonische und cyprische; diejenige, welche viel Erde und Steine enthält, ist wertlos. Theophrast und Plinius berichten, daß sie

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> de vict. acut. 68; de morb. mul. I. adj. 4; de ulcer. 10; de morb. mul. I. 63.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Dioscor. mat. med. V. 53.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de vict. acut. 68; de ulcer. 9.

<sup>4</sup> Dioscor, V. 59.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de morb. mul. I. 108, 101, adj. 4; de ulcer. 13.

von den Gold- und Silberarbeitern zum Löten benutzt werde; letzterer nennt sie auri sanies, Goldlake, Goldfluß, und setzt noch besonders hinzu, daß sie zu dem angegebenen Zwecke mit Grünspan und Kinderurin vermischt werde. 1 Bei den Hippokratikern ist die Chrysokolla ein äußerliches Medikament. 2

Arsenik (ἀρσενισόν) und Auripigment (roter Arsenik, σανδαράχα). Beide stammen nach Dioskorides und Plinius aus Mysien, Pontus und Kappadocien, wo sie natürlich vorkommen und bei der Verarbeitung der Gold- und Silbererze gewonnen werden. Das Auripigment wird bei Frauenkrankheiten zu einem Obolus mit ebensoviel Schwefel und drei oder vier Obolen bitterer Mandeln in gewürztem Weine gegeben,³ sonst kommen beide nur äuferlich als Ätzmittel, zum Einstreuen in Geschwüre u. s. w. vor.⁴ Der rote Arsenik bildet einen Hauptbestandteil des sog. Pharmacum corrosivum, zu dem folgende Formel angegeben wird:

Veratr. nigr.

Sandarach.

Squamae aeris.

Singula paribus portionibus seorsim terito. Quum autem trita fuerint, ad unam partem duplam calcem ammisceto et cedrino (oleo sc.) subacta illinito.<sup>5</sup>

#### Botanische Mittel.

Unter den aus dem Pflanzenreich stammenden Heilmitteln finden wir zunächst:

Die Feige (σύzας, κράδη). Sie lieferte in den reifen Früchten nicht nur eine beliebte Speise, sondern auch ein sehr geschätztes innerliches und äußerliches Arzeneimittel, aber auch die Blätter und die zarte Rinde wurden zu Umschlägen und Gargarismen benutzt. 6 Die unreifen Früchte (ὅλονθοι χειμέριοι) gehörten wegen ihres großen Gehaltes an Milchsaft zu den Adstringentien und dienten als blutstillendes Mittel. 7 Die

 $<sup>^1</sup>$  Dioscor. V. 69; Theophr. de lapid. IV. 26, VII. 39, VIII. 51; Plin. XXXIII. 5 (26) sqq. und XXXVII. 2 (11).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de fistul. 3; de morb. mul. I. 88.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de morb. mul. II. 77.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> de ulcer. 2, 11; de morb. mul. П. 116.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de morb. mul. I. adj. 2.

 $<sup>^6</sup>$  de intern. affect. 88; de ulcer. 9, 11; de morb. mul. I. 118, 111; de nat. mul. 17, 29.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> de nat. mul. 15; de vict. acut. 66.

Athener hielten den Feigenbaum so hoch in Ehren, daß sie eine große Strafe auf die Ausführung der Pflanzen setzten. (Plutarch.)

Kohl  $(z\rho\acute{a}\mu\beta\eta)$  wurde als gesundes Gemüse seit den ältesten Zeiten kultiviert; als Arzeneimittel sollte er gelinde abführen und gegen Lungenkrankheiten heilsam sein. Dioskorides 1 zählt sieben Arten auf, Theophrast und Plinius drei. Wie übertrieben die Alten den Kohl schätzten, geht wohl aus den Worten Cato's hervor, der ihn als Universalmittel gegen fast alle Krankheiten empfiehlt, alle Wunden heile er schnell und schmerzlos, sogar der Urin nach dem Genusse von Kohl habe noch heilende und stärkende Wirkung. 2 Die Hippokratiker gebrauchten die Wurzel, den Stengel, die Blätter und den Saft. 3

Die Nessel (χνίδη). Der Same ist ein in den Hippokratischen Schriften vielfach vorkommendes Mittel, als Trank und Umschlag oder zum Bähen.<sup>4</sup> Dierbach glaubt, gestützt auf die Beschreibung des Dioskorides, welcher zwei Arten kennt, die griechische Nessel in Urtica pilulifera L. zu finden.

Die ägyptische Bohne (χύαμος αἰγύπτως), die Samen von Nelumbium speciosum oder Nymphaea Nelumbo L. In ihrem Vaterlande, wo sie göttliche Verehrung genofs, war sie eine sehr beliebte, aber den Priestern verbotene Speise. Ihr Geschmack soll den zahmen Kastanien ähnlich sein, doch soll sie im Innern etwas Bitteres enthalten. Sie dient den Hippokratikern zum innerlichen und äußerlichen Heilmittel.  $^5$ 

Die Mandel  $(\partial \mu \nu \gamma \partial \alpha \lambda \tilde{\eta})$  gehörte zu den in Griechenland wild wachsenden Bäumen. Die Samen wurden vielfach, frisch zerrieben, mit Wasser, Öl, Honig, mit Sesam, die bitteren besonders — drei oder fünf Stück — mit Arsenik und Schwefel in Frauenkrankheiten gegeben, auch wurden sie äußerlich angewandt. <sup>6</sup> Aus den bitteren wurde das Öl genommen ( $\nu \acute{e} \tau \omega \pi o \nu$ , netopon); nach Dioskorides <sup>7</sup> bildeten die bitteren Mandeln einen Bestandteil des Metopium, einer berühmten ägyptischen Salbe.

Sesam (σήσαμον), eine auf den Ackern Griechenlands kultivierte Pflanze, deren Samen mit Vorliebe zum Brote genossen wurden. Sie

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> mat. med. II. 108.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Plin. h. nat. XX. 9.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de nat. mul. 55, 88; de intern. affect. 11; de nat. mul. 29.

<sup>4</sup> de morb. mul. II. 10; de nat. mul. 29.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de vict. acut, 63, 68; de nat. mul. 29.

 $<sup>^6</sup>$  de vict. acut. 5, 68; de morb. mul. II. 10, 81; de nat. mul. 95, 68; de morb. mul. I. 100.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> mat. med. I. 58.

wurden auch in vielen Krankheiten für heilsam gehalten.1 ihnen bereitete sehr feine Öl scheint nicht im Gebrauch gewesen zu sein, denn abgesehen davon, dafs es nirgends erwähnt wird, deuten dieses die Worte des Dioskorides 2 an: Fit ex ipso etiam oleum, quo aegypti utuntur. (Fortsetzung folgt.)

### B. Monatsbericht.

#### Pharmaceutische Chemie.

Chloralamid. Unter diesem Namen bringt die chemische Fabrik E. Schering in Berlin ein neues Hypnoticum in den Handel, welches sie auf Anregung von von Mering darstellt und durch verschiedene Eigenschaften den Vorzug vor den bisher im Gebrauch befindlichen Schlafmitteln verdienen soll.

Das Chloralamid ist ein Additionsprodukt von Chloral und Formamid: über seine Darstellungsweise ist noch nichts veröffentlicht worden, man wird jedoch in der Annahme kaum fehlgehen, dass es durch einfaches Zusammenmischen molekularer Mengen von wasserfreiem Chloral

(nicht Chloralhydrat) mit Formamid erhalten wird

$$CCl_3C \bigcirc_{H}^{O} + \underset{CONII}{H} = CCl_3C \bigcirc_{H}^{OH} + \underset{HCONII.}{H}$$

$$Chloral. Formamid. Chloralamid.$$

Nach dieser Zusammensetzung und Entstehung wäre das Präparat entschieden zweckmäßiger als "Chloralformamidat, Chloralum formamidatum" zu bezeichnen, welche Benennung auch der ähnlicher Additionsprodukte des Chlorals (Chloralhydrat, Chloralalkoholat etc.)

entsprechen würde.

Das Chloralamid bildet glänzende, weiße Krystalle, welche etwas bitter schmecken, und löst sich in etwa 10 Teilen kalten Wassers und in anderthalb Teilen Alkohol. Es schmilzt bei 115° und zerfällt beim Destillieren in seine Komponenten, nämlich Chloral (Hydrat) und Formamid bezw. ameisensaures Ammon; dieselbe Spaltung tritt auch ein, wenn seine wässerige Lösung über 60° erwärmt wird, was bei Anfertigung von Lösungen des Chloralamids in warmem Wasser zu beachten ist. Durch Alkalien erfolgt die Spaltung mit größerer Leichtigkeit, Säuren sind ohne Einfluss.

Als Vorzüge vor dem Chloral werden dem neuen Hypnoticum nachgerühmt, daß es die Atmung und Herzthätigkeit nicht beeinflußt, insbesondere den Blutdruk nicht herabsetzt und die Verdauung nicht stört. Die schlafbringende Dosis wird zu 1 bis 2 bis 3 g angegeben; in Berücksichtigung, daß die Verbindung rund 76,6 Proz. Chloral enthält, dürfte als höchste Einzelgabe 3,5 g und als höchste Tagesgabe 7,0 g

anzusehen sein. (Pharm. Zeit. 34, p. 489.)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> de vict. acut. 68; de morb. mul.  $\Pi$ . 10.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> mat. med. II, 87.

Über die Einwirkung von Chloralhydrat auf Glas. L. Reuter machte die Beobachtung, daß Chloralhydrat, welches längere Zeit in einem blauen Glase aufbewahrt gewesen war, in den der Wandung des Glases zunächst liegenden Partien intensiv blau gefärbt war. Die Untersuchung der blauen Farbe ergab Spuren von Nickel, welches jedenfalls aus der zur Herstellung des blauen Glases verwendeten Smalte herstammt; das durch Auflösen und Filtrieren vom Farbstoff befreite Chloralhydrat erwies sich vorschriftsmäßig, nur schied sich beim Auflösen in Ätherweingeist eine minimale Menge eines flockigen weißen Niederschlages ab, der als Formiat erkannt wurde. Da bekanntlich Chloralhydrat durch Alkalien in Formiat und Chloroform zersetzt wird, so ist anzunehmen, daß im vorliegenden Falle eine wechselseitige Einwirkung von Chloralhydrat und Glasbestandteilen stattgefunden hat. Aufgabe weiterer Beobachtungen wird sein, zu ermitteln, wie sich weiße und anders als blau gefärbte Gläser zu Chloralhydrat verhalten. (Pharm. Centralh. 30, p. 477.)

Eine Farbenreaktion des Cocaïnhydrochlorats. Bekanntlich fehlt es zur Zeit noch an einer völlig sicheren Identitätsreaktion für Cocaïnsalze. M. Goeldner hat eine Farbenreaktion des Cocaïns gefunden, von welcher er glaubt, daß sie sich auch für den Identitätsnachweis ver-

wenden lassen dürfte:

In einem Uhrglase auf weißem Untergrunde oder einem Porzellanschälchen übergießt man mehrere Krystalle (ca. 0,01) Resorcin mit 6 bis 7 Tropfen reiner konz. Schwefelsäure, bewegt das Glas einige Male hin und her und bringt zu der Flüssigkeit, welche etwas gelblich geworden ist, 0,02 Cocaïn. hydrochlor. Es vollzieht sich eine ziemlich heftige Reaktion und alsbald nimmt die Flüssigkeit eine prachtvoll kornblumenblaue Farbe an, deren Intensität sich steigert. Durch einen Tropfen Natronlauge wird diese blaue Farbe in hellrosa umgeändert. Nimmt man statt der Krystalle zerriebenes Resorcin, so geht die Reaktion noch schneller vor sich. Sehr geringe Mengen der Reagentien geben keine Farbenerscheinung.

Um die Brauchbarkeit dieser Reaktion für Feststellung der Identität zu erproben, machte Verfasser analoge Versuche mit Morphin, Strychnin, Veratrin, Atropin etc., doch gab keines dieser Alkaloide mit der Resorcinschwefelsäure eine auch nur annähernd ähnliche Farbenerscheinung.

(Pharm. Zeit. 34, p. 471.)

Dithiosalicylsaures Natrium. Von Baum sind zwei isomere Körper von der Formel:

 $S-C_6H_3\begin{cases} OH \\ COOH \\ S-C_6H_3 \begin{cases} COOH \\ OH \end{cases}$ 

dargestellt worden, die durch den Zusatz I und II unterschieden werden. Das dithiosalicylsaure Natrium II scheint nach Lindenborn berufen zu sein, bei der Behandlung des acuten Gelenkrheumatismus als erfolgreicher Nebenbuhler des salicylsauren Natriums aufzutreten. Es stellt ein grauweißes Pulver dar, ist sehr hygroskopisch und leicht in Wasser löslich. Aus einer angesäuerten Lösung des Salzes setzt sich die freie Säure, die in Wasser fast unlöslich ist, in gelben, harzigen Tropfen ab. Die wässerige Lösung des Salzes gibt mit Eisenchlorid schwache Violettfärbung; im Harn ist das Salz weder als solches, noch als Salicylsäure nachweisbar. — Als Desinficiens und Antisepticum ist nach den Versuchen von Hüppe das dithiosalicylsaure Natrium II in seiner Wirkung auf Milzbrandsporen, Cholera- und Typhusbazillen und Staphylococcus aureus dem salicylsauren Natrium überlegen.

Die Dithioschwefelsäure, die ebenfalls an Stelle der Salicylsäure Verwendung finden soll, wird in der Weise hergestellt, daß gleiche Moleküle Salicylsäure und Chlor-, Brom- oder Jodschwefel auf 120° bis 150° erhitzt werden; es entweicht Salzsäure und nach beendeter Entwickelung löst sich die Schmelze in Sodalösung, ohne einen erheblichen Rückstand von Schwefel zu hinterlassen. Durch Salzsäure wird aus der Lösung die Dithiosalicylsäure als harzige, strohgelbe Masse ausgefällt. (Durch Pharm. Centralh.)

Zur Bereitung der Fluidextrakte. Von der Erfahrung ausgehend, daß verdünnter Alkohol lufttrockenes Pflanzengewebe, sei es in Pulveroder in Speciesform, schnell durchdringt, starker Alkohol dagegen das Zellgewebe durch oberflächliche Wasserentziehung verhärtet, empfiehlt J. U. Lloy d zur Herstellung der auch in Deutschland immer mehr beliebt werdenden Fluidextrakte, bei allen trockenen Drogen verdünnten Alkohol statt des starken zu verwenden, und zwar in der Weise, daß man das Drogenpulver nicht mit dem zur Perkolation bestimmten Menstruum, sondern zuerst durch Besprengen mit Wasser mäßig durchfeuchtet. Dadurch wird eine schnellere und vollständigere Erschöpfung gewährleistet: Verfasser hat dies Verfahren selbst bei sehr harzhaltigen Drogen

von Vorteil gefunden.

Man besprengt das Pulver mit etwa 3 Teilen Wasser auf je 16 Teile der Droge und läfst es 10 bis 12 Stunden in einem verschlossenen Gefäße stehen, dann durchfeuchtet man es mit Alkohol und packt es zur Maceration und demnächst erfolgenden Perkolation in den Perkolator. Der erstmalige Alkoholzusatz ist leicht so zu bemessen, daße er mit dem zuvor aufgewendeten Wasser der Alkoholstärke des vorgeschriebenen Menstruums entspricht. Diese Behandlungsweise hat noch den Vorteil, daß in den verschiedenen Stadien schleimige und unwirksame Pflanzenbestandteile abgeschieden werden und daß damit die spätere Bildung von Niederschlägen in den fertigen Extrakten vermindert oder vermieden wird; auch ermöglicht diese Methode die bei vielen Drogen wünschenswerte Verwendung eines weniger feinen Pulvers. (New-Yorker Pharm. Rundschau 1889, p. 165.)

Morphinhydrochlorid und Bittermandelwasser. Mit der schon viel besprochenen Frage, welches die Ursache eines Niederschlages in einer Lösung von Morphinhydrochlorid in Bittermandelwasser ist und woraus dieser Niederschlag besteht (vergl. Archiv, I. Märzheft, p. 230), hat sich neuerdings L. Reuter sehr eingehend beschäftigt. Die von ihm angestellten Versuche haben zweifellos ergeben, daß das Licht als wichtigster Faktor bei der Bildung der Ausscheidungen zu betrachten und ein durch Einwirkung des Lichtes oder, was im vorliegenden Falle auf dasselbe herauskommt, ein durch die Länge der Zeit modifizierter Be-

standteil des Bittermandelwassers als Agens anzusehen ist.

Dass die Alkalinität des Glases nicht die Ursache der Ausscheidungen ist, wurde dadurch bewiesen, dass Lösungen von Morphinhydrochlorid in destilliertem Wasser, auch wenn sie direktem Sonnenlichte ausgesetzt wurden, keinerlei Ausscheidungen zeigten und nur schwach gelblich geworden waren durch Bildung kleiner Mengen von Morphetin, welches, wie Marchand gezeigt hat, in Wasser löslich, in Ammoniak wenig löslich ist, durch Bleiacetat nicht gefällt und durch Alkalien gefärbt wird. Lösungen von Morphinhydrochlorid in Bittermandelwasser dagegen zeigten schon nach kurzer Einwirkung des Sonnenlichtes Abscheidungen, in weißen Gläsern in höherem Grade als in dunklen braunen Gläsern. Gleiche Lösungen im Dunkeln aufbewahrt, blieben zwar etwa 14 Tage frei von Abscheidungen, aber von da ab nahmen dieselben ihren Anfang und waren nach mehreren Wochen in reichlichem Maße vorhanden.

Verfasser suchte nun noch zu erforschen, welcher Bestandteil des Bittermandelwassers als nächste Ursache der Ausscheidungen anzusehen ist. Linde hat gezeigt (vergl. Archiv Bd. 225, p. 779), daß Bittermandelwasser, wenn schnell destilliert, einen höheren Gehalt an gebundener Blausäure, d. i. an Benzaldehydeyanhydrin, besitzt und daß letzteres sich allmählich zersetzt in freie Blausäure, Benzaldehyd und andere derivative Produkte. Verfasser hat nun in einer Reihe von Versuchen die Einwirkung von freier Blausäure auf Morphinlösungen, von freier Blausäure und freiem Benzaldehyd, von Benzaldehyd allein, von Benzaldehydeyanhydrin, und endlich von Benzaldehydeyanhydrin, freiem Benzaldehyd und freier Blausäure auf Morphinlösungen beobachtet und ist zu folgenden Schlüssen gelangt:

1. Die Morphinhydrochloridmoleküle sind in so feiner Verteilung in Lösung, gleichwie die in derselben Lösung befindlichen Benzaldehydcyanhydrinmoleküle, daß es nur einer geringen molekülveränderten Einwirkung auf letztere bedarf, um auch die benachbarten Morphinmoleküle zu verändern.

2. Blausäure ist nicht direkt als Faktor bei dieser Einwirkung

anzusehen, vielmehr spielt

3. Benzaldehyd bei der Abscheidung des Morphinhydrochlorids in Form reinen Morphins und Umsetzung des letzteren in Oxydimorphin und Morphetin unter Einwirkung von Licht und Zeit eine wichtige Rolle.

4. Blausäure, wie Benzaldehyd in Form von Benzaldehydcyanhydrin, sind als Zusatzfaktoren von Morphinlösungen zu be-

trachten, erstere indirekt, letzteres direkt.

5. Alle Prozesse gehen im Sonnenlichte schneller und intensiver vor sich; in gleicher Weise vollziehen sich dieselben aber bei größerem Zeitaufwande auch im Dunkeln.

(Fortschritt 1889, p. 279.)

Zur Prüfung von Zincum oxydatum. Zu der von Brenstein kürzlich (Archiv, 1. Augustheft, p. 712) vorgeschlagenen Prüfungsweise des Zincum oxydatum bemerkt "Dr. B." in der "Pharm. Zeit.", daß nach seiner Erfahrung eine ziemlich erhebliche Verunreinigung mit Blei übersehen werden könnte, wenn man, wie in dem betreffenden Artikel angegeben, auf die Abwesenheit von Blei daraus schließen wollte, daß die essigsaure Zinklösung auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak völlig klar bleibt. Es empfehle sich vielmehr, die einfach und leicht auszuführende scharfe Probe vorzunehmen, nämlich das Präparat in verdünnter Schwefelsäure aufzulösen. Hierbei zeige manches Zinkoxyd, das im Handel als "purum" bezeichnet werde, daß es stark bleihaltig sei, indem es beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure eine durch Bleisulfat oft nahezu undurchsichtig getrübte Lösung gebe, während die essigsaure Lösung desselben Präparats, mit überschüssigem Ammoniak versetzt, klar bleibe.

Hierzu bemerkt "Kr." in demselben Blatte, dass man nicht jedes Zinkoxyd, welches sich in verdünnter Schwefelsäure nicht klar löst, für bleihaltig ansprechen dürfe. Die Trübung der schwefelsauren Lösung rühre häufig von einem Gehalte an Kieselsäure her. Die Schwefelsäure scheidet die Kieselsäure in der unlöslichen Modifikation ab (die sich aber dennoch, im Gegensatz zum Bleisulfalt, erst in einigen Tagen völlig zu Boden setzt), beim Lösen in Essigsäure dagegen entsteht die durchscheinende Modifikation der Kieselsäure. Immerhin geben die erwähnten Reaktionen, neben dem gröberen Korn, ein gutes Merkmal ab, um Zincum oxydatum venale von dem gefällten offizinellen Präparat zu unterscheiden, da eben die Kieselsäure in ersterem nie fehlt. (Pharm. Zeit. 34, p. 451 u. 471.)

Zur Konservierung der Zuckersäfte während der warmen Jahreszeit empfiehlt Töllner die Sterilisierung derselben in der Art, dass man die mit dem betreffenden Syrup vollgefüllten Flaschen mit einem Baumwollepfropf verschließt, im Wasserbade bis zum Siedepunkt erhitzt und einige Zeit in dieser Temperatur erhält. Die so behandelten Syrupe halten sich vortrefflich. (Pharm. Zeit. 34, p. 204.)

G. H. halten sich vortrefflich. (Pharm. Zeit. 34, p. 204.)

### Toxikologische Notizen.

Vergiftung mit Extr. Filicis maris. Dr. Bayer, welcher einer Patientin von 26 Jahren, welche an Taenia litt, Extr. Filicis äth. und Extr. Punicae granat. āā part. aeq. in Kapseln zu 5 g verabreicht, und als nach Einnahme von 5 Kapseln ein Stück Bandwurm ohne Kopf abgegangen war, noch weitere 4 Kapseln gegeben hatte (im ganzen also über 17 g Extr. Filicis), beobachtete bei derselben, ohne dass ein weiterer Teil des Bandwurms abging, vollständige Vergiftungserscheinungen, die sich in anhaltendem Erbrechen und Durchfall, Collaps und 30 Stunden währenden Schlummer kundgaben. Als die Patientin erwachte, war sie auf dem linken Auge erblindet und erst nach 14 Tagen, nachdem auch der Kräftezustand wieder ein guter geworden war, trat die Sehkraft wieder ein. Verfasser rät, bei Anwendung des Extr. Filicis die Dosis von 10 g nicht zu überschreiten. (Centralbl. f. klin. Med. 1889, 14.)

Über das Harngift. Von Stadthagen in Berlin. Nach früheren Untersuchungen von Schiffer kommen im Harn neben den unorganischen auch organische Gifte vor. Es genügen 50 ccm des von Salzen befreiten Harnes, um 2 bis 3 Frösche zu töten. Verfasser hat die Versuche des verstorbenen Dr. Schiffer weiter fortgesetzt und gefunden, daß der größte Teil der tötlichen Giftwirkung des normalen Harnes (etwa 80 bis 85 Proz.) den unorganischen Bestandteilen desselben zuzuschreiben und nur ein Teil der Gesamtwirkung auf Rechnung der organischen Verbindungen zu setzen ist. Um über die chemische Natur des Harngiftes sich Aufklärung zu verschaffen, isolierte Verfasser, nach Brieger, die Ptomaïne mittels einer alkoholischen Quecksilberchloridlösung und hat dabei außer Kreatinin nur noch Ammoniak und Spuren von Trimetylamin gefunden. Das Brieger'sche Peptoxin konnte nicht nachgewiesen werden und glaubt Verfasser als sicher annehmen zu können, daß das Harngift kein Pepton oder Albuminat ist und dass die giftige Wirkung des Harnes von seinem Gehalt an Kalisalzen abhängt. Daß der Harn Urämischer, nach Schiffer und Bouchard, wenig oder gar nicht giftig ist, erklärt Verfasser aus dem geringen Gehalt oder gänzlichen Fehlen von Kalisalzen. (Zeitschr. f. klin. Med. 1889, 5 u. 6.)

Toxische Wirkung der Borsäure. G. T. Welch hatte gegen hartnäckigen Fluor albus 5 g gepulverte Borsäure in die Vaginalhöhle eingebracht und bis zum dritten Tage mittels Wattebausches darin zurückgehalten. Diese wiederholte Behandlungsweise hatte zwar Erfolg, aber schon am zweiten Tage danach klagte die Patientin über "Ameisenkriechen" in Händen und Füßen, später auch im Gesicht. Es trat große Abgeschlagenheit, Brennen und Schwellung der Haut und schließlich bei den am meisten affizierten Teilen Exfoliation ein. (Centralbl. f. klin. Med. 1889, 21.)

Zur toxischen Wirkung des Cocaïns teilt Prof. Dr. Wölfler in Graz mit, dass nach seinen zahlreichen Beobachtungen die Injektionsstelle eine gewisse Disposition für die Entstehung von Vergiftungsfällen abgibt, daß in allen den Fällen, wo Vergiftungserscheinungen auftraten, die

Cocaïninjektion am Kopfe, sei es am Gesicht, in der Mundhöhle oder in der Gegend der behaarten Kopfhaut, vorgenommen worden war. Wölfler ist der Meinung, daß hier die Nähe des Gehirns die Veranlassung sei, auf welches das Cocaïn viel unmittelbarer und unvermittelter zu wirken imstande sei, als wie wenn es in vom Gehirn weit entfernt liegenden Teilen injiziert wird. Ähnliche Erfahrungen sollen bereits mit dem Eisenchlorid gemacht sein. Es kann daher bei kleinen Operationen am Rumpfe oder den Extremitäten ohne Schaden 1 g einer 5, proz. Cocaïnlösung injiciert werden, während man am Kopfe nie mehr als 0,02 Cocaïn verwenden soll. (Wiener med. Wochenschr. 1889, 18, durch Therap. Monatshefte 1889, 6.)

Die Fälle von Antifebrinvergiftungen mehren sich; so berichtet Dr. Pauschinger (Münch. med. Wochenschr. 1889, 19) über einen solchen Fall bei einem 34 jährigen kräftigen Manne, welcher in einstündigen Pausen 5 Pulver von je 1,0 Antifebrin genommen hatte, weil er zu fiebern glaubte, bis heftige Diarrhöen auftraten, welche ihn 10 Tage lang aufs Krankenbett streckten. Dr. E. Fürth teilt (Wiener med. Presse 1889, 16) einen anderen Fall mit, wo ein an einseitigem Kopfschmerz leidendes Mädchen 4 g Antifebrin dagegen eingenommen hatte. Es stellte sich sehr bald Übelkeit, Aufstoßen, Magenschmerzen und häufiges Erbrechen ein. Die Patientin wurde fast bewußtlos. Später stellten sich Gehirnerscheinungen und lebhafte Delirien ein. Dieser Zustand hielt fast zwei Tage an.

Dabei ist das Antifebrin nebst Gebrauchsanweisung in jeder Drogenhandlung käuflich und wird das Publikum durch Zeitungsannonen täglich

darauf aufmerksam gemacht.

#### Therapeutische Notizen.

Guajakharz wird als Mittel zum Heben der Angina tonsillaris von Setterblad in Stockholm empfohlen. Die Anwendung muß frühzeitig beim Beginn der Halsentzündung erfolgen. Es empfiehlt sich die Anwendung in Dosen von 0,15 bis 0,20 drei- bis viermal täglich, am besten in der Form von Trochisken: 7,5 g fein gepulvertes Resina Guajaci, 17,5 g Saccharum und 25,0 g Pulvis Cacao zur Bereitung von 50 Stück, von denen man beim Erscheinen der ersten Vorboten zu 3, höchstens 6 Malen je 1 Stück nimmt. (Med.-chirurg. Rundschau 1889, 9.)

Saures Calciumphosphat in Form eines Syrups mit Kreosot und Perubalsam empfiehlt Schoepp gegen Phthise, und zwar:

| 1 1 3 3                 | ,        |
|-------------------------|----------|
| Rp. Phosphati Calcis    | 3,75     |
| Aquae destillatae 8     | 3,0      |
| Misce et adde           |          |
| Acidi hydrochl. q. s (5 | 0,0-6,0) |
| ad solutionem, adde     |          |
| Balsam, peruvian,       |          |
| Gummi arabici           | 2,0      |
| Kreosoti                | 1,0      |
| Syr. simpl 100          |          |
|                         |          |

S. Täglich drei Esslöffel in Wasser zu nehmen.

Gegen Oxyuris vermicularis (Madenwürmer, Askariden) empfiehlt J. Chéron ein Klystier von

| Rp. | Ol. Jecoris | as | e. | lli |  |  |  |  | 40,0  |
|-----|-------------|----|----|-----|--|--|--|--|-------|
|     | Vitelli ovi |    |    |     |  |  |  |  | No. 1 |
|     | Aq. dest.   |    |    |     |  |  |  |  | 125,0 |

Wenn dieses Klysma nicht wirkt, wird noch eines mit reinem Leberthran appliziert, welches dann sicher wirken soll.

Als Belebungsmittel in Chloroformasphyxie wird empfohlen, Äther auf den Bauch zu gießen; die erzeugte Abkühlung soll sofort zur tiefen Respiration anregen. (Durch Med.-chirurg. Rundschau 1889, 9.)

Gegen Migräne hat Dr. G. Hammerschlag folgende Verordnung gute Dienste geleistet:

Rp. Coffeïn. citric. . . . . . 1,0
Phenacetin. . . . . . . 2,0
Sacch. . . . . . . . . . 1,0
M. f. pulv., divide in part. aeq. X.

D. in caps. amyl. S. Jede zweite bis dritte Stunde, in den Zwischenräumen der Anfälle, eine Kapsel zu nehmen. (Durch Med.-chirurg. Rundschau 1889, 12.)

Über Ichthyol-Behandlung des Erysipelas. Von Dr. von Brunn in Lippspringe. Verfasser beobachtete, dass die Anwendung von Salicylvaselin bei beginnender Rose das Fortschreiten derselben nicht nur nicht verhindert, sondern im Gegenteil dasselbe begünstigt: dagegen erzielte er mit Ichthyolkollodium, bestehend aus je 5 g Ammon. sulfoichthyolicum und Äther, sowie 10 g Kollodium, einen über alle Erwartung günstigen Erfolg, der Prozefs schritt nicht weiter vor und die erysipelatöse Hautfläche veränderte sich selbst im hohen Grade zum Vorteil. Verfasser wählte deshalb das Ichthyolkollodium, weil der Mikrococcus des Erysipelas ein aërobiotischer Parasit ist, zu dessen Entwickelung und üppiger Proliferation neben dem geeigneten Nährboden eine möglichst ergiebige Zufuhr sauerstoffhaltiger Luft notwendige Bedingung ist und weil jenes auf der Haut eine gleichmäßige homogene und impermeable Decke bildet, welche mechanisch den Zutritt der atmosphärischen Luft zum bakterischen Nährboden verhindert und zugleich vermöge seiner komprimierenden Einwirkung auf die von ihm bedeckte Fläche die Sukkulenz und den Saftreichtum des Nährbodens zu vermindern geeignet Es ist daher die Anwendung des Ichthyolkollodiums bei jedem circumscripten Hauterysipel, mit Ausnahme desjenigen der behaarten Kopfhaut, sehr zu empfehlen. (Sonderabdr. a. d. therap. Monatsheften.)

Beobachtungen über das Ichthyol nach dreijähriger Anwendung. Von Dr. von Hoffmann und Dr. Lange in Baden-Baden. Die Verfasser spenden dem Ichthyol auf Grund ihrer Erfahrungen ein hervorragendes Lob und bringen aus einer dreijährigen Stadt- und Land-Polyklinik und aus der Privatpraxis zahlreiche Beweise dafür bei, die wohl geeignet sind, die mancherlei Zweifel, die seine Universalität bei vielen erregte, zu beseitigen. Nach den Schilderungen der Verfasser nimmt das Ichthyol in der That unter den neueren Heilmitteln eine so hervorragende Stelle ein und führt zu so glänzenden Erfolgen auf so breitem Gebiete, dass es wohl das hohe Interesse verdient, welches ihm von den Arzten entgegengebracht wird. Es soll innerlich dargereicht in Pillen und Kapseln überall da hervorragend wirken, wo es sich um Aufstoßen, Blähungen, stinkende und geruchlose Winde und alle solche Formen von Bedrückungen durch "Winde" handelt, welche die Menschen so hochgradig beunruhigen, sie zu Hypochondern machen. Selbst jahrelang bestandenes, mit Migräne wieder plötzlich auftretendes Aufstofsen und ebenso ganz akut aus gärenden Speisen entstandenes kann sofort durch eine Dose Ichthyol in reichlichem Wasser beseitigt werden.

Aber auch bei einer gewissen Form von Skrophulose, wie sie auf dem Lande und in Gebirgsorten sich reichlich findet und nicht auf

Armut, schlechte Wohnung und Nahrungsmangel, sondern auf wenig strenge Erziehung, mangelnde Reinlichkeit, verkekrte Pflege und geradezu Überfütterung der Kinder zurückzuführen ist, wirkt das Ichthyol vorzüg-lich. Auch bei Erwachsenen wirkt das längere Zeit gereichte Mittel umstimmend auf den ganzen Körper, besonders bei Gichtikern, an Verstopfung Leidenden, sowie bei diätetischen Experimentatoren und nach unverständigen Marien- und Karlsbader Laienkuren.

Noch dankbarer und mannigfacher ist aber die äußere Anwendung des Ichthyols. Es ist ein ausgezeichnetes Blutstillungsmittel, gibt bei sorgfältigen Nähten vortreffliche Narben, ist ein vorzügliches Mittel bei Verbrennungen, erzielt bei Entzündungen der Gelenke, traumatischen oder rheumatischen, die besten Erfolge, ebenso wie bei Hautkrankheiten.

Es würde uns zu weit führen, wollten wir hier alle Erfolge der Ichthyolbehandlung aufzählen, und verweisen wir daher auf die Abhandlung selbst, welche in den Therapeutischen Monatsheften No. 5 von diesem Jahre abgedruckt ist. (Sonderabdr. a. d. therap. Monatsheften.)

Über die Oxynaphthoësäure und ihre physiologischen Wirkungen. Von Ellenberger und Hofmeister. Die a-Oxynaphthoësäure, welche zuerst von Rud. Schmidt dargestellt wurde, entspricht der Formel

 $C_{11}H_8O_3$  oder  $C_{10}H_6 < {}^{OH}_{COOH}$ 

Sie ist fast unlöslich in Wasser; in Alkohol, Äther, Benzol, Ätzalkalien und kohlensauren Alkalien ist sie leicht löslich. Sie sublimiert bei 90 bis 100°C. und schmilzt bei 186°C. unter Abspaltung von Kohlensäure. Das Natronsalz löst sich in heissem Wasser leichter als in kaltem. Bei 18° C. lösten 100 ccm Wasser 6,37 g Salz, doch zersetzen sich diese Lösungen bei längerem Stehen. Die Säure und ihr Natronsalz färben sich mit Salpetersäure violett bis blau, welche Farbe allmählich in Rot übergeht, mit Eisenchlorid blau, welche Farbe bei stärkerer Verdünnung grünlich wird. Durch diese Reaktionen sind die a-Oxynaphtoësäure und ihr Natronsalz im Harn leicht nachweisbar. - Verfasser haben nun über die Wirkungen dieser Säure und ihres Natronsalzes mehrere Versuchsreihen angestellt, deren Ergebnisse sie dahin zusammenfassen, daß die Oxynaphtoësäure eine ähnliche, aber kräftigere antiseptische und antizymotische Wirkung hat wie die Salicyl- und Carbolsäure, und da auch das Natriumsalz antiseptisch wirkt, was bei dem salicylsauren Natron nicht der Fall ist, so hat die fragliche Säure in dieser Beziehung noch einen Vorzug vor der Salicylsäure. Das oxynaphtoësaure Natron kann demnach z.B. auch gegen Gärungs- und Fäulnisprozesse im Darmkanal und gegen pathogene Örganismen daselbst, vielleicht auch gegen hier vorhandene Trichinen angewendet werden. Ferner könnte es auch bei solchen Leiden der Harnorgane, bei denen Gärungen des Harns in den Harnwegen auftreten, Verwendung finden, da es unzersetzt in den Harngelangt und daher in diesem und in den Harnorganen seine Wirkung voll und ganz äußern kann. - Die Thatsache, daß das neue Mittel den Körper durchläuft, ohne zersetzt zu werden, empfiehlt seine Anwendung bei gewissen Blutkrankheiten, Mikroorganismen im Blute, bei fieberhaften Leiden, vielleicht auch bei Gelenkrheumatismus; dabei hat es den Vorzug, daß es die Verdauung in keiner Weise stört, wenn es in genügender Verdünnung verabreicht wird. Stark verdünnt oder in viel Schleim gehüllt muß es aber angewendet werden, weil es örtlich stark reizend wirkt. (Sonderabdr. a. d. D. Zeit. f. Tiermedizin u. vergl. Path. XIII. Bd.)

Über Creolin und seine wirksamen Bestandteile. Von A. Henle. Verfasser hat sich das Verdienst erworben, durch eingehende Untersuchungen der im Handel vorkommenden beiden Creoline, des Jeves-

Pearson'schen und des Artmann'schen, Klarheit in Bezug auf die chemische Zusammensetzung und ihre wirksamen Bestandteile zu schaffen. Über das englische Creolin existieren bereits Berichte über von Biel, Fischer und Lutze angestellte Untersuchungen; über das deutsche Creolin ist nur ein Ausspruch Otto's bekannt geworden, wonach dasselbe "bis auf die ihm fehlenden höheren Phenole im wesentlichen mit dem englischen identisch ist". Das englische Creolin besteht demaus 66 Proz. indifferenten aromatischen Kohlenwasserstoffen. welche wieder einen nicht unbedeutenden Teil Naphtalin (18 Proz., Fischer) enthalten; aus 27,4 Proz. Phenolen, die durch fraktionierte Destillation fast ganz von Carbolsäure befreit sind; aus 2,2 Proz. pyridinähnlichen organischen Basen und 4,4 Proz. Asche (kohlensaurem Alkali, Chloralkali und Spuren von schwefelsaurem Alkali). Das kohlensaure Alkali rührt von einer Harzseife her, durch welche die in Wasser unlöslichen Bestandteile, besonders die indifferenten Kohlenwasserstoffe, in emulgierbare Form gebracht sind, und reagiert daher auch das englische Creolin und seine Lösungen deutlich alkalisch. - Verfasser hat bei der Untersuchung der ihm zu Gebote stehenden Creolinproben den Gehalt an Phenolen wesentlich niedriger, den an Pyridinbasen aber etwas höher gefunden, und bestätigt dieser Befund die schon von E. v. Esmarch ausgesprochene Vermutung, dass das Creolin ein Präparat von nicht gleichmäßiger Zusammensetzung sei.

Bei der Untersuchung des deutschen Creolins fiel dem Verfasser zunächst auf, dass die wässerige Emulsion desselben nach kräftigem Umschütteln den entstandenen Schaum sehr bald wieder verliert, während ihn das englische lange behält. Aus diesem Umstande und der völlig neutralen Reaktion des deutschen Fabrikates schließt Verfasser, daß bei demselben nicht eine Seife, sondern ein gummiähnlicher Stoff als Emulgens verwendet wird. Absolut frei von Phenolen, wie behauptet wird, ist das deutsche Creolin nicht, aber der Gehalt daran ist sehr gering. Pyridine sind im deutschen Creolin ebenfalls enthalten, und an Naphtalin ist es reicher als das englische; aber auch im übrigen ist die Zusammensetzung der indifferenten Kohlenwasserstoffe in den beiden Creolinfabrikaten nicht die gleiche, was sich aus der Verschiedenheit der Siede-punkte ergibt. Die betreffenden Stoffe beider Creoline beginnen bei etwa 200° zu sieden, aber bei dem englischen steigt das Thermometer bis fast 300°, während bei dem deutschen eine Temperatur von 265° nicht überschritten wird.

Bei der mikroskopischen Untersuchung der aus beiden Präparaten hergestellten Emulsionen stellte sich heraus, dass die Verteilung mittels der Seife eine viel feinere ist, als die durch Gummi arabicum und ähnliche Stoffe bewirkte.

Die beiden Creolinarten unterscheiden sich daher nicht nur durch den Mangel des deutschen Präparates an Phenolen, sondern bieten auch

nach anderer Richtung hin ganz erhebliche Verschiedenheiten. Bei der Prüfung des Desinfektionswertes der beiden Creolinarten mit Bakterienreinkulturen (Typhus und Staphylococcus pyogenes aureus) ergab sich, dass das englische in der Wirkung dem deutschen überlegen ist. Bei der Ermittelung der desinfizierend wirkenden Stoffe im Creolin Pearson ergab sich infolge der Zerlegung desselben durch Destillation, wobei im Rückstande Harze und Salze verblieben, während im Destillat die indifferenten aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche Verfasser kurz "Creolinöl" nennt, ferner Pyridine und Phenole enthalten waren, daß vier Gruppen von Körpern der Prüfung zu unterwerfen waren: die Seife, das Creolinöl, die Pyridine und die Phenole. Die ungemein zahlreichen Versuche ergaben die interessante Thatsache, daß die desinfizierende Kraft in der Zusammenwirkung der einzelnen Stoffe, von denen jeder, aber weit schwächer, desinfizierend wirkt, liegt. Verfasser fast die gewonnenen Resultate in dem Satze zusammen: Phenole, indifferente aromatische Kohlenwasserstoffe und die Harzseife sind die Bestandteile, welche dem Creolin seine antiseptischen Eigenschaften erteilen. Das Fortlassen eines dieser Körper genügt, die Desinfektionskraft wesentlich zu schwächen. Dabei ist wohl zu beachten, das die Wirkung der Desinficientien in emulgierter Form eine viel energischere, ja eine um so größere ist, je feiner die Verteilung bewirkt wird.

Verfasser hat nun mit von ihm dargestellten creolinartigen Desinfektionsgemischen Versuche gemacht, indem er die einzelnen Gruppen der Bestandteile des Creolins durch andere ersetzte. Dabei kam er zu dem Resultate, dass ein Ersatz der Harzseife durch Gummi eine Verschlechterung bedeutet, ebenso wenn anstatt der starkwirkenden höheren Phenole weniger starke angewendet werden. Eine besonders günstige Wirkung ergab sich bei der Anwendung von Kresol aus Theeröl, welches viel stärker als Carbolsäure desinfizierte. Die bezüglichen Versuchsreihen ergaben: erstens, dass das Creolin resp. die Nachahmungen desselben stärker wirken als die zu ihrer Herstellung benutzten Phenole bei gleicher Konzentration der Lösungen; zweitens, daß schon der Seifezusatz allein genügt, die Desinfektionskraft des Kresols und auch die anderer Phenole zu erhöhen; und drittens, dass die Wirkung des Creolins mit dem Prozentgehalt an Kresol dauernd steigt bis zu dem Punkte, wo 90 Proz. des emulgierten Öles, also 60 Proz. des gesamten Creolins, aus Kresol bestehen, dann folgt ein plötzlicher bedeutender Rückgang der Leistungsfähigkeit. Diesen Rückgang erklärt Verfasser dadurch, daß die Wirkung einer Creolinnachalmung nur so lange eine gute ist, so lange die Emulsion eine gute ist; sie steigt um so höher, je stärker konzentriert die ölige Lösung des Kresols ist, denn je mehr Kresol im Öl vorhanden ist, eine um so größere Menge desselben wird aus dem Öl in das umgebende Wasser diffundieren können, um dort eine Wirkung zu entfalten. Wenn aber die Menge des vorhandenen Öles weniger als 10 Proz. beträgt, dann wird das Zustandekommen einer Emulsion immer unmöglicher und die Folge ist ein schnelles Sinken der antiseptischen Leistungsfähigkeit.

Bezüglich der Giftigkeit des Creolins ist nach Baumgarten's Versuchen zu konstatieren, daß dasselbe giftig wirkt, sobald es in das Blut hineingelangt. Der bisher beobachtete Mangel an giftiger Wirkung beruht, nach Hiller, auf der eigentümlichen Form desselben, welche eine Resorption seiner toxischen Stoffe, wenn nicht ganz hindere, so doch sehr erschwere. — Bei Desinfektion lebloser Substanzen ist eine Creolinnachahmung mit einem Gehalt von 60 Proz. Phenolen am meisten empfehlenswert.

P.

#### Vom Auslande.

Die Behandlung von Pleuresie durch Inhalation komprimierter Luft empfiehlt Forlanini wärmstens und teilt mit, daß diese Behandlung den Appetit vermehrt, ein Gefühl des Wohlbefindens hervorruft und überhaupt das Gesamtbefinden des Patienten bessert. (Therap. Gaz. No. 4, 15. April 1889.)

Über die Wirkung des Sulphonals auf Geisteskranke berichtet W. Mabon. In 18 Fällen ward Sulphonal in Anwendung gebracht, und zwar wurde es 119 Mal in 114 verschiedenen Nächten versucht. 26 Mal wurde es in Dosen von 1 g, 9 Mal in Dosen von 2 g, 3 Mal endlich in Dosen von 4 g gegeben. In 86 Nächten bewirkte Sulphonal 6 Stunden

und länger anhaltenden Schlaf; in 20 Nächten 3 bis 6 Stunden andauernden und in 11 Nächten weniger als 3 Stunden währenden Schlaf. Der hervorgerufene Schlaf war in 97 Fällen natürlich, in 17 Fällen dagegen unruhig und unterbrochen. Die zur Hervorrufung des Schlafes nötige Zeit betrug im Mittel 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Stunden. Eine einzige unangenehme Nachwirkung bestand in 2 oder 3 Fällen in geringer Schläfrigkeit. - Im allgemeinen empfiehlt sich zur Erzeugung eines gesunden und ruhigen Schlafes eine Dosis von 2 g Sulphonal. Es wurde angewandt anfänglich in Gummischleim suspendiert, dann auch in heißer Milch und heißem Haferschleim. Besonders bei Anwendung in letzterer Form war die Wirkung eine sehr prompte; in einem Falle betrug der Unterschied im Eintritte der Wirkung bei Anwendung der verschiedenen Methoden eine Stunde. (Amer. Journ. of Insanity, by Therap. Gazette, Juni 15, 1889. No. 6. p. 403.)

Die von W. F. Shick ausgeführten Untersuchungen über die physiologische Wirkung des Sulphonals führten zu folgenden Schlüssen:

- 1. Sulphonal beeinflusst die Reizbarkeit der motorischen Nerven nicht.
- 2. Es verändert nicht die Muskelkurve. 3. Die sensibeln Nerven bleiben intakt.
- 4. Es setzt die Reflexthätigkeit herab; erhöht aber dann und wann die Reflexerregbarkeit.

5. Sulphonal wirkt wie ein Narcoticum.

- 6. Sulphonal beschleunigt gewöhnlich den Puls.
- 7. Die arterielle Spannung wird bei temporärer Abnahme bedeutend erhöht.
- 8. Die Respiration wird herabgedrückt.

Diese Beobachtungen führen Shick zu der Annahme, daß Sulphonal in hohem Grade und in ausgedehntem Mafse geeignet ist, das Chloral zu ersetzen. Die wohlbekannte gefährliche Einwirkung des letzteren auf Herz und Respiration wird durch Verwendung von Sulphonal vermieden und hat letzteres, sobald noch festgestellt ist, dass es hinsichtlich seiner narkotischen Wirkung dem Chloral gleich ist, vor diesem den Vorzug. (Journ. of Nervous and Mental Disease, by The Therap. Gazette, April 15, 1889, No. 4.)

V. Knaggs empfiehlt die Anwendung von Calciumsulfat bei Konvulsionen der Kinder, wie solche beim Zahnen, Fallen auf den Kopf, Meningitis und akuter Tuberkulose auftreten. Für Kinder unter sechs Monaten löst man 0,06 g Calciumsulfat in 1/2 l Wasser und gibt hiervon stündlich einen Kaffeelöffel voll. Bei Kindern, welche über ein Jahr alt sind, kann eine Dosis von 0,009 bis 0,003 g Calciumsulfat stündlich, je nach der Schwere des Krankheitsfalles, gegeben werden. Das Calciumsulfat - so sagt Mr. Knaggs - muss frisch bereitet sein, denn beim Aufbewahren verliert es seine Wirkung. Es kann mit Milchzucker gemischt in Zinnfolie dispensiert werden. (Offenbar ist hier Calc. sulf. ust. gemeint. Ref.) (Archives of Pediatrics, May 1889, by Therap. Gazette, June 15, 1889, No. 6, p. 406.)

Dr. Huchard empfiehlt den Saft der Urtica dioica gegen Leberkolik. Die Nessel wird im Mörser zerstoßen und morgens nüchtern ein Weinglas voll des Saftes getrunken. Setzt man diese Kur einen Monat lang fort, so soll dadurch das Wiederauftreten der Kolik verhütet werden. Masbrenier bemerkt hierzu: Wenn diese Behandlung der Leberkolik wirklichen Wert besitzt, so ist die Wirkung dem in den Nesseln vorkommenden Kaliumnitrat und Ammoncarbonat zuzuschreiben.

(Referent bemerkt hierzu, dass er aus der Urtica ein Glykosid isoliert hat, worüber er an anderem Orte ausführlicher berichten wird, und daß daher die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erscheint, daß auch jenem eine Wirkung zukommt.) (Therap. Gazette, 15. Juni 1889, No. 6, p. 412.)

Über die emetische Wirkung von Narcissus pseudo-narcissus (meadow daffodill) sowie der Rinde des Hollunderbaumes (Sambucus nigra) berichten Bastocki und Huchard. Ein Dekokt von 4 g Narcissus auf 150 g Wasser mit etwas Zucker versüfst wirkte nach Wunsch. - Die Hollunderrinde besitzt in frischem Zustande kathartische und emetische Wirkungen und empfiehlt Bastocki die Verwendung eines Dekoktes von 5 g Cortex auf 50 g Wasser. (Therap. Gazette, 15. Juni 1889, No. 6, p. 414.)

Henry Trimble und Hermann Schroeter sahen sich veranlafst. durch die verschiedenen Litteraturangaben über das physikalische Verhalten des Kampferöles eine Untersuchung desselben auszuführen. Acht Sorten des Handels wurden zunächst geprüft und dabei folgende Daten erhalten:

1. Farbe rotbraun, spez. Gewicht 0,9632 bei 16° C., Siedepunkt 180° C., im Geruche Kampfer und Sassafras sehr ähnlich.

2. Farbe dunkelbraun, spez. Gewicht 0,9819, Siedepunkt 180° C.

Geruch nach Kampfer und Sassafras.

3. Als "deutsches" Kampferöl bezeichnet, farblos, schwach nach Kampfer und terpentinartig riechend, Siedepunkt 170° C., spez. Gewicht 0,8877.

4. Wie voriges, dagegen spez. Gewicht 0,8863. 5. Spez. Gewicht 0,8803, im übrigen wie 3 und 4.

6. Bezeichnet "rektifiziert", spez. Gewicht 1,006, Siedepunkt 210 °C.

7. Spez. Gewicht 0.9903, Siedepunkt 206° C., etwas dunkler als 6. 8. Rötlich-braun, empyrheumatisch und kampferartig riechend, spez. Gewicht 0,9546, Siedepunkt 1980 C.

Alle diese Öle reagierten sauer und waren in jedem Verhältnisse mischbar mit 95 proz. Alkohol. 1 und 2 schienen Rohprodukte zu sein und wurden zur Analyse verwandt; die übrigen Muster wurden in vacuo der fraktionierten Destillation unterworfen: 3, 4 und 5 enthielten in Lösung 1 bis 3 Proz. Kampfer. Bei 6 und 7 fehlten die niederste und höchste Fraktion vollständig; 8 enthielt alle Fraktionen, war stark empyrheumatisch und hinterließ bei 235° C. eine beträchtliche Menge festen Rückstandes. Sämtliche Muster wurden der Prüfung bei polarisiertem Lichte unterworfen, 1, 2 und 8 mußten für diesen Zweck vorher mit Tierkohle entfärbt werden. In Wild's Polaristrobometer wurden hierbei in der 200-Millimeter-Röhre folgende Werte erhalten:

Mit 1 wurden nun folgende Versuche angestellt: Eine alkoholische Lösung von Ferrichlorid sowie von Natriumbisulfit und alkoholischem Ammoniumsulfid blieben ohne Einwirkung; Alkohol und fette Öle waren abwesend; mit Wasser geschüttelt gab das Öl an dasselbe den sauren Körper ab, welcher als Essigsäure und Ameisensäure erkannt wurde. Die mit Wasser ausgeschüttelte Ölmenge wurde nun mit wässerigem Kaliumbydrat behandelt. Die resultierende Kaliumverbindung, mit einer Mineralsäure versetzt, lieferte zwei Flüssigkeitsschichten. Die wässerige

Schicht lieferte bei der Destillation Essigsäure, Ameisensäure und Buttersäure. 31 desselben Öles, destilliert im Vakuum, ergaben zunächst vier Fraktionen:

Eine geringe Menge Harz blieb zurück.

Bei Redestillation der vier Fraktionen über Natrium, bis nahezu konstante Siedepunkte erhalten wurden, erzielte man folgende Fraktionen:

| Fraktion | A.                              | $145^{0}$          | bis      | 155° C.               |       |       | Siedepunkt |
|----------|---------------------------------|--------------------|----------|-----------------------|-------|-------|------------|
| ,,       | В.                              | $158^{0}$          | 29       | 161° C.               |       |       | . 1590     |
| ,,       | C.                              | $161^{0}$          | 29       | 167° C.               |       |       |            |
| 27       | D.                              | $167^{\circ}$      | 22       | 169 ° C.              |       |       | 168 0      |
| 27       | E.                              | 1700               | 29       | 171° C.               |       |       | 1710       |
| 27       | F.                              | $171^{\circ}$      | 29       | 175 ° C.              |       |       | 1700       |
| 27       | G.                              | $175^{0}\ 177^{0}$ | 22       | 177 ° C.<br>180 ° C.  |       |       | 1760       |
| n        | Н.<br>J.                        | 1800               | 22       | 180° C.<br>182° C.    |       |       | 1800       |
| 29       | К.                              | $182^{0}$          | 22       | 202° C.               | • • • |       | . 100      |
| 27       | L.                              | $\frac{102}{2020}$ | 27       | 206° C.               |       |       | 2010       |
| 21       | M.                              | 2060               | "        | 212° C.               |       |       |            |
| 21<br>21 | N.                              | 2120               | 29<br>21 | 214° C.               |       |       | $213^{0}$  |
| ,,       | 0.                              | $214^{0}$          | 22       | 230° C.               |       |       |            |
| ,,       | Ρ.                              | $230^{0}$          | 22       | 235 ° C.              |       |       | $232^{0}$  |
| ,7       | Q.                              | $235^{0}$          | 22       | $245^{0} \mathrm{C}.$ |       |       | 0.450      |
| 22       | $\underset{\sim}{\mathrm{R}}$ . | 2450               | 29       | 248° C.               |       |       | 2470       |
| ,,       | S.                              | $250^{0}$          | 22       | 280° C.               |       | . gri | ines Ol.   |

Fraktion A. 145° bis 155° C., stark terpentinartig riechend, spez. Gewicht 0,8593 bei 16° C., +53° nach rechts drehend. Die Verbrennung führte zu folgenden Zahlen:

| D                            | Gefunden |       |  |  |
|------------------------------|----------|-------|--|--|
| Berechnet für $C_{10}H_{16}$ | I.       | II.   |  |  |
| C 88,23                      | 88,22    | 87,62 |  |  |
| Н 11,77                      | 11,77    | 11,51 |  |  |
| 100,00                       | 99,99    | 99,13 |  |  |

Dampfdichte: I. 0,1152 g Substanz verdrängten 21,0 ccm Luft = 4,70 H. 0,1012 g " 18,1 " = 4,73 Berechnet für  $C_{10}H_{10} = 4,71$ .

Fraktion B. 158° bis 161° C., Siedepunkt bei 159° C., angenehm terpentinartig riechend, spez. Gewicht 0,8616, rechtsdrehend + 54°. Die Verbrennung führte zu folgenden Werten:

| D 1 1 000 C II               | Gefunden |       |  |  |  |
|------------------------------|----------|-------|--|--|--|
| Berechnet für $C_{10}H_{16}$ | I.       | II.   |  |  |  |
| C 88,23                      | 87,57    | 87,96 |  |  |  |
| H 11,77                      | 11,62    | 11,76 |  |  |  |
| 100,00                       | 99,19    | 99,72 |  |  |  |

Dampfdichte: Berechnet für  $C_{10}H_{16}=4,71$ Gefunden . . . . I. = 4,76 . . . . . II. = 4,67. Fraktion D. 167° bis 169°, Siedepunkt 168° C., farblos, stark riechend, spez. Gewicht 0,8678, rechtsdrehend um + 56,9°.

Verbrennung: Berechnet für  $C_{10}H_{16}$  C 88,23 H 11,77

Gefunden I. C 87,68 II. C 87,74 H 11,63 H 11,67 99,31 99,41

Dampfdichte: Berechnet für  $C_{10}H_{16}=4.71$ Gefunden .... I. = 4.68 ".... II. = 4.71.

Fraktion E. 170° bis 171° C., Siedepunkt 171° C.; von dieser Fraktion stand nur eine sehr geringe Menge zur Verfügung; spez. Gewicht 0.8737; rechtsdrehend um +58.4°.

Verbrennung: Berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, Gefunden I, 99,74 Proz., II, 99,43 Proz.

Dampfdichte: Berechnet für  $C_{10}H_{16}=4,71$ Gefunden . . . . I. = 4,67 , . . . . II. = 4,65.

Fraktion G. 175° bis 177° C., Siedepunkt 176° C.; von dieser Fraktion wurde ziemlich viel und konstant siedend erhalten; farblos, stark angenehm, cajeputartig riechend; spez. Gewicht 0.8824; rechtsdrehend +62.4°.

Verbrennung:

| Describeration of film O II O | Gefu   | nden   |
|-------------------------------|--------|--------|
| Berechnet für $C_{10}H_{18}O$ | I.     | П.     |
| C = 77,92                     | 77,89  | 77,94  |
| H 11,69                       | 11,42  | 11,44  |
| 0 10,39                       | 10,69  | 10,62  |
| 100,00                        | 100,00 | 100,00 |

Dampfdichte: Berechnet für  $C_{10}H_{18}O=5,33$  Gefunden.... I. = 5,35 .... II. = 5,28.

Fraktion J. 180° bis 182°, Siedepunkt 182° C., farblos, stark riechend, spez. Gewicht 0,8933, rechtsdrehend um + 64,8°.

 $\begin{array}{ccc} \text{Verbrennung:} & \text{Berechnet für $C_{10}$H$_{16},} \\ & \text{Gefunden 98,96 und 99,24 Proz.} \end{array}$ 

Fraktion L. 2020 bis 2060 C., Siedepunkt bei 2040 C.; bei wiederholter Destillation verdichtete sich im Kühler ein fester Kampfer zu einer halbflüssigen Masse, deren alkoholische Lösung die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ablenkte.

Verbrennung des Öles: Berechnet für  $C_{10}H_{16}O$ , Gefunden zweimal 100 Proz.

Dampfdichte: Berechnet für  $C_{10}H_{16}O=5,26$ Gefunden.... I.=5,23..... II.=5,28. Fraktion N. 212° bis 214° C., Siedepunkt bei 213° C., farblos, viel Kampfer abscheidend, mild kampferartig riechend, spez. Gewicht 0,9802, rechtsdrehend +53,4°.

Verbrennung: Berechnet für  $C_{10}H_{18}O_2$ , Gefunden zweimal 100 Proz. Dampfdichte: Berechnet für  $C_{10}H_{18}O_2 = 5,80$  Gefunden . . . . I. = 5,92 , . . . . II. = 5,88.

Fraktion P. 230° bis 235° C., Siedepunkt 232° C., farblos, stark lichtbrechend, sassafrasartig riechend, spez. Gewicht 1,101, nur um + 1,8° nach rechts drehend.

Verbrennung: Berechnet für  $C_{10}H_{10}O_2$ , Gefunden zweimal 100 Proz. Dampfdichte: Berechnet für  $C_{10}H_{10}O_2 = 5,61$  Gefunden . . . . I. = 5,59

Fraktion R. 245° bis 248° C., Siedepunkt bei 247° C., gelblichdunkler werdend am Lichte, stark lichtbrechend, entschieden nach Nelken riechend, scharf und brennend schmeckend; spez. Gewicht 1,057; nur um + 1,4° nach rechts drehend.

Verbrennung: Berechnet für  $C_{10}H_{12}O_2$ , Gefunden zweimal 100 Proz. Dampfdichte: Berechnet für  $C_{10}H_{12}O_2 = 5,68$  Gefunden . . . . I. = 5,76 , . . . . . II. = 5,74.

Fraktion S. 250° bis 280° C., blaugrün, nach mehrtägigem Stehen in Violett, dann in Hellbraun übergehend. Eine 3 proz. Lösung dieser Fraktion in Eisessig gab auf Zusatz einiger Tropfen konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine schöne violette Farbenreaktion. Nach Wallach ist diese Reaktion für Sesquiterpene charakteristisch. Zur Elementaranalyse fehlte es an Material.

Aus dem Mitgeteilten geht hervor, dass im untersuchten Muster des Kampferöles folgende Verbindungen enthalten waren:

| 0                | - () -          |         |                     |
|------------------|-----------------|---------|---------------------|
| Fraktion         | Siedepunkt      | Prozent | Formel              |
| 1. 145° bis 155° | C 150°          | 0,40    | $C_{10}H_{16}$      |
| 2. 1580 , 1610   | C 159°          | 12,00   | $C_{10}H_{16}$      |
|                  | C $168^{0}$     | 13,00   | $C_{10}H_{16}$      |
|                  | C $171^{\circ}$ | 5,00    | $C_{10}H_{16}$      |
| 5. 175° " 177°   |                 | 15,00   | $C_{10}H_{18}O$     |
| 6. 180° , 182°   |                 | 4,00    | $C_{10}H_{16}$      |
|                  | C $204^{\circ}$ | 10,00   | $C_{10}H_{16}O$     |
| 8. 2120 , 2140   |                 | 30,00   | $C_{10}H_{18}O_{2}$ |
| 9. 2300 , 2350   |                 | 7,00    | $C_{10}H_{10}O_{2}$ |
| 10. 2450 , 2480  |                 | 2,00    | $C_{10}H_{12}O_{2}$ |
| 11. 2500 2 2800  | C               | 1.60    | Grünes Ol.          |

Die Verfasser schließen ihre Arbeit mit der Bemerkung, daß bei dem anerkannten therapeutischen Werte der hochsiedenden Anteile des Kampferöles ein farbloses Produkt von niedrigem spez. Gewichte als nicht vollwertig erachtet werden dürfte. (Amer. Journ. of Pharm. Vol. 61, No. 6, Juni 1889, p. 273 ff.)

Henry H. Rusby, der neuernannte Professor of Botany and Materia medica, New York College of Pharmacy, gibt eine interessante Skizze der Escholtzia californica Chamisso, jener Papaveracee Kaliforniens, in welcher man vor kurzem Morphin gefunden zu haben glaubte, und fordert zu weiteren chemischen Studien auch der anderen Escholtzien auf. Außer Escholtzia californica Chamisso sind zur Zeit noch bekannt: E. glauca, Insel Santa Cruz; E. peninsularis, 1884 von Orcutt in Nieder-Kalifornien gefunden; E. mexicana, in Neu-Mexiko, Texas, Mexiko; E. Austinae, 1883 von Austin im Butty-County und im gleichen Jahre von Curran im Thale des Sacramento bei Elmira gefunden; E. tennifolia Benth., in der westlichen Sierra Nevada; E. glyptosperma, 1884 von Curran im Mohave-Desert entdeckt; E. minutiflora Watson, im Mohave-Desert vorkommend; E. elegans; E. Parishii, auf dem östlichen Teile des Monte San Jacinto 1882 von den Gebrüdern Parish aufgefunden; E. rhombipetala, im höher gelegenen Teile des San Joaquin-Thales sowie im Colusa-County vorkommend. (The Drugg. Bull., Juni 1889, Vol. III, No. 6, p. 176.)

Pedro N. Arata und Francisco Canzonari haben eine neue Untersuchung der echten Winterrinde (Drimys Winteri Forster) ausgeführt und hierbei folgende Daten erhalten:

Wassergehalt 13,713 Proz., Ätherlöslich 3,841 Proz., Alkohollöslich 6,465 Proz., Wasserlöslich 13,981 Proz., in salzzäurehaltigem Wasserlöslich 12,8 Proz., Lignose 49,2 Proz. Die in Äther löslichen Bestandteile bestanden aus Wachs und ätherischem Öl. In Alkohol löslich waren rötliche, unkrystallisierbare, zum Teil durch Bleiacetat fällbare Harze. Citronensäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Bei 110° getrocknet gab die Rinde 12,713 Proz. Wasser ab und lieferte 3,338 Proz. Asche, welche bestand aus: Eisenphosphat 3,799 Proz., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9,374 Proz., CO<sub>2</sub> 13,6 Proz., H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 4,625 Proz., Calciumoxyd 11,064 Proz., Magnesiumoxyd 5,751 Proz., Kalium- und Natriumoxyd 47,725 Proz., HCl 1,309 Proz., Kieselsäure 2,509 Proz.

Das ätherische Öl wurde zu 0,6424 Proz. gefunden und bestand aus folgenden Fraktionen:

1. Zwischen 110° und 250° C. destillierten: 4,149 Proz. 2. " 250° ", 273° C. " 49,966 ", 3. " 273° ", 285° C. " 40,626 ", 4. Rückstand . . . . . . . . . . . . . . . . 5,259 ",

Bei succesiver Fraktion wurden Destillationsprodukte erhalten bei 1. 140°, 2. 230°, 3. zwischen 255 und 263°, 4. zwischen 272 und 290°, 5. über 300°. Nach 40 stündiger Einwirkung krystallisierter Soda auf die wieder gemischten Destillationsprodukte wurden Fraktionen erhalten bei 1. bis 250°, 2. 250 bis 260°, 3. 260 bis 270°, 4. 270 bis 280°. Die Fraktion von 260 bis 270° zeigte ein spez. Gewicht von 0,93437 bei +13°. — Das spezifische Drehungsvermögen des nach rechts drehenden Öles betrug für die Fraktion von 140 bis 230° = +8°, für die Fraktion von 255 bis 270° = +11,2°. Die den Hauptbestandteil des Öles bildende Fraktion von 260 bis 265° wurde Winteren genannt und gab bei der Elementaranalyse 86,06 Kohlenstoff, 11,92 Wasserstoff.

Die Dampfbestimmung des Winterenes führte zur Zahl 11,67.

Die Formel  $C_{25}H_{40}$  fordert also

Beim Einleiten trockenen Chlorwasserstoffgases in das Winteren wurde ein flüssiges Chlorhydrat von kampferähnlichem Geruche erhalten.

Jod löste Winteren ohne Temperaturerhöhung, die Farbe ging hierbei durch grüngelb nach 14 Stunden in rosa und zuletzt in grün über.

Über das Verhalten des Winterenes zu Reagentien gibt folgende Tabelle Aufschluß:

| Reagens  | Reines Winteren                 | Durch die Luft<br>oxydiertes ätherisches Öl                           |
|--|---------------------------------|---|
| 1. Lösung von Brom in<br>Chloroform (1:20), 10<br>Tropfen hiervon auf<br>1 Tropfen des Öles      | grün                            | durch blafsgelb in grün<br>übergehend.                                |
| 2. Lösung von Chloralhydrat in $H_2SO_4$ , 2<br>Tropfen hiervon auf 1 Tropfen ätherischen Öles   | orange                          | dunkelorange.   |
| 3. konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2 Tropfen<br>hiervon auf 1 Tropfen<br>ätherischen Öles | durch rot in gelb<br>übergehend | zuerst dunkelgelb, dann<br>violett werdend.                           |
| 4. $H_2SO_4$ und Chloroform  | zuerst rot, dann<br>gelb        | von dunkelgelb in violett<br>übergehend.                              |
| 5. Fröhde's Reagens  | schmutzig gelb                  | schmutzig gelb, dann vio-<br>lett werdend.                            |
| $6.~\mathrm{H_2SO_4}$ und Ferrichlorid   | schmutzig gelb                  | durch rotgelb in braun übergehend.                                    |
| 7. Salpetersäure   | rosa, dann violett              | rosa - violett, hierauf<br>dunkelgelb werdend mit<br>violettem Rande. |

(Anales de la Sociedad Cientifica Argentina, durch The Drugg. Bull., May 1889, Vol. III, No. 5, p. 140.)

Hypnotismus, hervorgerufen durch eine Pflanze. Aus Mixteka in Mexiko wird berichtet, daß dort eine von den Eingeborenen als Prophetenkraut bezeichnete Pflanze vorkomme, von welcher eine gewisse Dosis genügt, um Phänomene hervorzurufen, welche in jeder Hinsicht den für den Hypnotismus charakteristischen Erscheinungen gleichen. Der unter der Einwirkung der Droge Stehende antwortet mit geschlossenen Augen und ist völlig gefühllos, soll auch in diesem Zustande Neigung zum Wahrsagen haben. Üble Nachwirkungen sind nicht beobachtet worden. Die Pflanze, welche noch nicht klassifiziert ist, soll der Anamirta locculus verwandt sein. (Drugg. Circular, by the Drugg. Bull., May 1889, Vol. III, No. 5, p. 149.)

Henry H. Rusby, M. D., professor of Botany and Materia Medica, New-York, College of Pharmacy, ist 1855 geboren in Franklin, N.-J., und brachte es im Alter von nur 24 Jahren schon zum Präsidenten des New-Jersey Botanical Club; 1880 wurde er von der Smithsonian Institution in die südwestlichen Territorien zur Erforschung der dortigen Floren abgesandt. Dieser Aufgabe — im Lande der gefährlichen Apache-Indianer — entledigte er sich mit Glück und Geschick. 1883 explorierte er wieder Arizona, studierte Medizin, wurde dann von

Parke, Davis & Cie. mit dem botanischen und therapeutischen Studium der von ihm in Arizona gefundenen Pflanzen, später (1885) mit dem Studium der Medizinalpflanzen des Amazonenstrom-Gebietes und der Westküste beauftragt. Besonders die Resultate der letzteren Expedition sind von unschätzbarem Werte. — Jedenfalls können wir unseren Kollegen in New-York, die künftighin die pharmaceutischen Hilfswissenschaften der Botanik und Materia medica unter Rusby's bewährter Leitung studieren werden, zu ihrer glücklichen Wahl eines Professors für die genannten Zweige gratulieren und zweifeln nicht daran, daß dieselben aus der Tüchtigkeit ihres neuen Lehrers den größten Nutzen ziehen werden. (Pharm. Record, by The Drugg. Bull. Vol. III, No. 6, Juni 1889, p. 186.)

### C. Bücherschau.

Von "Die natürlichen Pflanzenfamilien nebst ihren Gattungen und wichtigeren Arten", bearbeitet von A. Engler und K. Prantl, Verlag von W. Engelmann, Leipzig, sind in regelmäßiger Folge Lieferung 33 und 34 erschienen. In der ersteren finden die Portulaceae, mit 22 Einzelbildern und 3 Figuren, ihre Besprechung. Von den aufgeführten 17 Gattungen gehören nur Montia L. (M. minor Gmel., M. vicular. Gmel. und M. lamprosperma Cham.), Claytonia L., von Nordamerika eingebürgert, und Portulacca Tourn. (P. oleracea L. und sativa H.) dem europäischen Florengebiet an. S. 61 bis 94 folgen die Caryophyllaceae mit 76 Einzelbildern und 14 Figuren. Beide Familien sind bearbeitet von E. Pax-Breslau. Die letztere ist zum Teil durch Verschleppung mit Hilfe der Kulturpflanzen über die ganze Erde verbreitet. Sie gliedert sich in 7 Hauptgattungen, von denen die Silenoideae und Alsinoideae in zahlreiche Untergattungen und Sektionen zerfallen. Mit dieser Lieferung findet Abteilung 1b des HI. Teils ihren Abschluß. Ein die größeren Gruppen und die Gattungen umfassendes Register ist beigegeben.

Lieferung 34 bringt p. 1 bis 40 die Cucurbitaceae mit 109 Einzelbildern und 22 Figuren, von denen G. O. Müller-Breslau den allgemeinen, F. Pax den speciellen Teil bearbeitet. Auch diese Familie gehört zu den über den größten Teil der Erde verbreiteten, erreicht in den Tropen ihre Hauptentwickelung, fehlt aber in den kalten Ländern. Die meisten Gattungen besitzen die Fähigkeit, sich leicht einzubürgern und zu verwildern und sind durch ihre Früchte von nicht geringer Bedeutung für den menschlichen Haushalt. Der Einteilung der Familie ist vorzugsweise die Beschaffenheit des Andröceums zu Grunde gelegt und weicht dieselbe von dem von Bentham-Hooker gegebenen System etwas ab. Die unterschiedenen 5 Gruppen werden der vielfach auftretenden Mittelformen wegen hier nicht als Untergattungen, sondern als Tribus resp. Subtribus bezeichnet. S. 40 bis 48, Schluß der Lieferung folgen die Campanulaceae, mit 86 Einzelbildern in 20 Figuren, von S. Schönland-Oxford, und findet der allgemeine Teil seine Besprechung.

Die Behandlung der genannten Familien erfolgt in der wiederholt bekannt gegebenen Ordnung — Litteratur, Merkmale, Vegetationsorgane, anatomisches Verhalten etc. etc. — und, die Kenntnis der technischen Ausdrücke voraussetzt, in allgemein verständlicher und belehrender Sprache. Die zahlreichen Abbildungen reihen sich denen der früheren Lieferungen nach allen Richtungen ebenbürtig an. Bertram.

Histiologische und chemische Untersuchungen der gelben und roten amerikanischen und einiger kultivierter Java-Chinarinden der Sammlung des Dorpater pharmaceutischen Instituts. Inaugural-Dissertation von Eugen Wilbuschewicz. Dorpat, Druck von C. Mattisen, 1889.

In der ersten, der histiologischen Abteilung — S. 1 bis 64 — werden zunächst die in der reichhaltigen Sammlung vorhandenen Handelssorten gruppiert, in besonderen Abschnitten besprochen und jedem eine kurze Beschreibung des anatomischen Baues der darin besprochenen wichtigsten Cinchonaarten nach Vogl und Berg vorangeschickt. Der Untersuchung wurden unterzogen 450 Rindenexemplare aus 187 Nummern der Sammlung — Cort. Chinae reg., Chin. de Cusco, Chin. flav. fibros. und Carthagen., Chin. flav. dur., Chin. de Pitaya, Chin. Puorto de Cabello und als Anhang Cort. Chin. rubr., Chin. cupreus und Rinden der Javakultur. — S. 57 bis 64 folgen Tabellen bezüglich der in der Sammlung vertretenen Cinchona-Arten. In dem sich hier anschließenden zweiten Abschnitt wird dann die quantitative chemische Analyse besprochen, das Wesentliche des Verfahrens (nach Hiebig, ergänzt durch Parfenow) angeführt und S. 72 bis 75 das Resultat von 21 derselben mitgeteilt. Bertram.

Im vorliegenden 8. Hefte der Gaea, dem bekannten Centralorgan zur Verbreitung naturwissenschaftlicher und geographischer Kenntnisse, herausgegeben von Dr. H. Klein, sind wieder eine Reihe von belehrenden Abhandlungen und Auszügen enthalten, von denen ich nachstehende hervorhebe. Ein Auszug aus dem "Indische Reiseskizzen" betitelten Werke von Rich. Garbe, der sich geraume Zeit in Indien aufgehalten, berichtigt die über Ostindien vielfach verbreiteten falschen Ansichten. Der Reisende, der von Bombay ins Innere eingedrungen, giebt zunächst eine Schilderung der in den großen Städten, namentlich in Dehle, vor-handenen Prachtbauten, Paläste, Moscheen, Citadellen etc., die an Großartigkeit und Anmut alles übertreffen sollen, während er in der altberühmten Stadt Benares und an den Ufern des Ganges in seinen Erwartungen gründlich enttäuscht wurde. Er berichtet weiter über die klimatischen Verhältnisse und deren Wirkung auf die Europäer, die namentlich in der Regenzeit denselben waffenlos gegenüberstehen, über die modernen Religionsformen der Hindus, die er als roh und sinnlos bezeichnet etc. Eine weitere Abhandlung betrifft die Durchsichtigkeit des Meerwassers und die behufs Lösung dieser Frage angestellten Experimente, eine Frage, die für den Seemann, den Physiker, Botaniker, Zoologen von wesentlichem Interesse. Dr. L. Rahn behandelt die Pflanzenphänologie, erörtert den Wert derselben und regt zu selbstthätigen Beobachtungen in dieser Richtung an. Von Dr. P. Andries finden wir eine Abhandlung über Gewitter und Luftdruckschwankungen, in der die in den letzten Jahren angestellten Forschungen auf dem Gebiete der Elektricität besprochen und die verschiedenen Vorgänge bei der Gewitterbildung beleuchtet werden. Unter den Rubriken "neue naturwissenschaftliche Beobachtungen und Entdeckungen, vermischte Nachrichten" wird wie bisher von allen dies Gebiet betreffenden neueren Erscheinungen Mitteilung gemacht und Bertram. auf die Originalarbeiten hingewiesen.



#### Verbandstoff-Fabrik

### WAY ARNOTED

in Chemnitz (Sachsen)

empfiehlt ihre simmtlichen erkannt vorzüglichsten Fabrikate laut neuester, billigster Liste.

Prämiirt:

Melbourne 1888/89 höchster Preis mit be-

sonderer Erwähnung. Brüssel 1888 goldene Medaille.

Halle a. S. 1881 silberne Medaille.

Brüssel 1876.

#### [3] Einwickelpapiere,

eleg. Farben, 5 Ko. frei J6 5. Fr. Rensch. Oberwesel a. Rh.

Rhein- und Moselweine.

eigenes Wachstum.

Extr. Filicis Ph. G. II.

Frisch bereitet

Dr. Weppen & Lüders, Blankenburg a/Harz. [11]

### Wo herrscht Keuchhusten?



Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert Dr. Schmidt-Achert. Apotheker

in Edenkoben.

Kurze Anleitung qualitativen chemischen Analyse

Mediciner und Pharmacenten

bearbeitet von

Dr. Carl Arnold,
Docent für Chemie und Vorstand des chemischen Instituts an der Königl. thierarztlichen Hochschule zu Hannover.

Zweite Anflage. Kart. 2,40 3ik.

Diese zweite Auflage ist um eine fünfte Abteilung: "Medicinisch-chemische Analyse", vermehrt worden.

Verlag von Carl Meyer (Gustav Prior),

Hannover.

### Den Ladencassirer ersetzt

pat. Control-Ladenkasse.

Wittholz, Berlin, Friedenstr. 100. Schon viele an Apotheken geliefert.

### Bedeutende Preisermässigung. Prof. Dr. Angerer-Pastillen,

Strick enthaltend 1.0 Sublimat bestes Mittel zur Sublimat-Wundbehandlung mit Brunnenwasser.

1000 Stück zu 12 M. 1 M. 50 Pf. 100 1 Carton mit 5 Cylindern à 10 Stück zu 1 M. 50 Pf. Für Pastillen zu 0,5 Subl. auf gleiche

Preise 10 0/0 Rabatt. Zur Herstellung der Prof. Dr. Angerer-Pastiller ist der Unterzeichnete allein berechtigt und autorisirt. Nachahmung der Schutzmarke wird gerichtlich verfolgt.

W. A. Hoechstetter, Adlerapotheke München.

### Mixturkorke,

gerade oder spitz, offeriren: Stärke 11mm, 13mm, 15mm, 17mm oben Prima M.3.00 3.25 3.50 4.00p.Mille Secunda 1.50 1.75 2.00 2.25 Bei Entnahme v. 5 Mille fr. p. Post. Bei Entnahme von 10 Mille 50 Pf. p. Mille billiger und franco.

Specialität: Selter-u.Mineralwasser-Korke.

### Gebr. Guttsmann.

Dampf-Korkfabrik. Breslan.

Illustr. Preislisten über sämmtl. Korkfabrikate gratis und franco.

### Milchsterilisirungs-Apparate nach

Prof. Soxhlet, complett und einzelne Bestandtheile der-Reise. – Prospecte gratis.

Bindenwickler aus Metall, eigenes Fabrikat, sehr praktische Construction.

Pastillenstecher neuester Construction mit abschraubbaren Stempeln, vernickelt.

Blechdosen für Handverkaufsartikel zu Fabrikpreisen.

## Winkler & Jenke, Breslau, Herrenstrasse 24,

Fabrik und Lager chemischer, pharmaceutischer, medicinischer und technischer Apparate und Utensilien.

Ergänzungen und vollständige Einrichtungen von Apotheken und Laboratorien.

# Medicinal-Weine

in Flaschen und Gebinden, als:

## Süsse medicinische Tokajer, gezehrte herbe Tokajer,

süsse Ruster, Carlowitzer u. s. w.

— Ungarische Rothweine, =

Malaga, Madeira, Sherry, Portwein.

Preisliste sowie bemusterte Anstellung auf Wunsch.

## Hoffmann, Heffter & Co.,

Wein-Grosshandlung,

LEIPZIG.

Prämiirt:

Bordeaux 1882, Boston 1883, Hannover 1885, Leipzig 1887.

Pharmaceutische Ausstellung zu Heidelberg 1881. (Auszug aus dem Central-Anzeiger.) "Das Haus hat seiner Zeit den Ungar-Weinen den deutschen Markt erobert."

Seite

## ARCHIV DER PHARMACIE.

### Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XVI. Jahrgang, Bd. 227, Hft. 18. (3. Reihe, Bd. 27, Hft. 18.)

#### Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin. Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

## Inhalt: A. Originalmitteilungen.

| G. Vulpius, Oscar Schlickum † B. Kohlmann, Über ein neues Verl | Fahran z Bastimmung d Schmalz-                        | 817        |
|--|---|------------|
| punktes der Fette Dr. Berendes, Pharmacie bei den              |   | 828<br>833 |
| ,  | · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·                 |            |
| B. Monas   | tsbericht.  |            |
| Seite  |   | Seite      |
| A. Pinner, Benzaldehyd 845                                     | G. Neumann, Halogen-Queck-                            |            |
| R. Nietzki u. Fr. Schmidt,                                     | silbersäuren  | 850        |
| Dioxychinonderivate 845<br>C. Scheibler und H. Mittel-         | K. Hazura und A. Grüfsner,                            |            |
| meier, Melitriose 846  | Zur Kenntnis einiger nicht-<br>trocknender Öle        | 850        |
| W. Vaubel, Über das Ver-                                       | C. Reichl, Eine neue Reaktion                         | 000        |
| halten des Natriumthiosulfats                                  | auf Eiweifskörper                                     | 851        |
| gegen Säuren 846   | F. Emich, Amide der Kohlen-                           | ~~~        |
| A. Schwicker, Beiträge zur                                     | säure   | 851        |
| Kenntnis der Sulfite u. Thiosulfate                            | R. Benedikt u. K. Hazura,<br>Über die Zusammensetzung |            |
| C.Hellu. S.Twerdomedoff,                                       | der festen Fette des Tier-                            |            |
| Öl von Cyperus esculentus . 848                                | und Pflanzenreiches                                   | 851        |
| A. Ladenburg und C. Öl-  | H. Fleck u. E. Chr. Hansen,                           |            |
| schlägel, Über Pseudo-   | Wasser  | 852        |
| Ephedrin   | H. Vogel, Milch                                       |            |
| E. Schulze, Betaïn und Cholin<br>aus dem Samen von Vicia       | L. F. Nilson, Butter Justyn Karlinski, Bakterio-      | 002        |
| sativa 849   | logisches   | 853        |
| A. Ekbom u. R. Manzelius,                                      | Dr. Ladislaus v. Udránszky,                           |            |
| _ Über die Monofluornaphtaline 849                             | Studien über d. Stoffwechsel                          |            |
| E.Petersen, Fluorverbindung.                                   | der Bierhefe  | 853        |
| des Vanadiums 849  | L. v. Udránszky u. E. Bau-                            |            |
| Zd. H. Skraup u. J. Würst,<br>Konstitution der China-Alka-     | mann, Uber das Vorkommen<br>von Diaminen, sogenannten |            |
| loide 850  | Ptomainen, bei Cystinurie                             | 855        |

|  | Seite                    |   | Sel                             |
|--|--------------------------|---|---------------------------------|
| Dr. Pinner, Zur Frage von der Resorption des Quecksilbers im tier. Organismus. Prof. Oscar Liebreich, Das dithiosalicylsaure Natron II. Prof. J. v. Mering, Layes und Dr. G. Buschau, Über Amylenhydratverordnung Zur Herstellung einer Schauflasche mit verschiedenen gefärbten Flüssigkeiten | 856<br>857<br>858<br>859 | Dymock und Warden, Picrasma quassioides | 861<br>861<br>862<br>862<br>862 |
|  |                          |   |                                 |

C. Bücherschau.

Seite

Über Kapillar-Analyse, von Prof. Dr. Friedrich Goppelsroeder 863

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2-3 Bogen, 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 M.

Alle Beiträge für das "Archiv" sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstraße No. 3/4, einzusenden.

### Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des "Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorhehalten.

### von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

### Fabrik und Lager

sämtlicher Gefäße n. Utensilien für chem., pharmac. Gebranch,

### Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäße.

[8]

Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.
Preisverzeichnisse gratis und franko.



Oscar Schlickum.



## ARCHIV DER PHARMACIE.

27. Band, 18. Heft.

### A. Originalmitteilungen.

### Oscar Schlickum +.

Von G. Vulpius.

Am Nachmittage des ersten Sonntags im diesjährigen April umstand auf dem Friedhofe des bescheidenen Marktfleckens Winningen an der Mosel eine ungewöhnlich große Schar Leidtragender ein offenes Grab, in welches eine warme Frühlingssonne ihre segnenden Strahlen herniedersandte auf den Schrein, welcher die sterbliche Hülle eines unserer hervorragendsten Fachgenossen umschloß. Schmerzlich bewegt waren alle, daß man den nimmermüden Freund, das stets besorgte Familienhaupt, den immer hilfbereiten Mitbürger, die Zierde des deutschen Apothekerstandes, unseren Oscar Schlickum so früh hatte zur ewigen Ruhe betten müssen. Schien doch sein so arbeitsreiches Leben, welches er, nachdem ihn kaum eine Woche zuvor eine Lungenentzündung auß Krankenlager geworfen, am 4. April, gerade einen Tag vor Vollendung seines 51. Lebensjahres, beschlossen hatte, noch viele schöne und wertvolle Früchte zeitigen zu sollen!

Doch nicht allein das Bewußstsein, daß eine zuverlässige und wertvolle Stütze den Nahestehenden, eine bedeutende Schaffenskraft der Gesamtheit in dem Hingeschiedenen verloren gegangen sei, war es, was die Herzen mit Wehmut erfüllte, sondern es gesellte sich dazu die Trauer darüber, daß man von einem wirklich guten Menschen, von einem makellosen Charakter für immer habe Abschied nehmen müssen. "Es ist kein Falsch an ihm gewesen", "sein Leben lag vor uns wie ein allezeit aufgeschlagenes Buch", "er ist immerdar treu befunden worden im Kleinen wie im Großen", so lauteten die Zeugnisse, welche alle, die in innigen oder entfernteren Beziehungen zu ihm standen, laut an seinem Grabe ablegten.

Der Deutsche Apotheker-Verein hat durch seinen Vorsteher des Kreises Koblenz einen Lorbeerkranz am Sarge des um die deutsche Pharmacie hochverdienten Fachgenossen niederlegen lassen in richtiger Würdigung des Dankes, welchen unser Verein dem Dahingeschiedenen schuldig ist, dessen Feder so eifrig und so uneigennützig im Dienste der Pharmakopöe-Kommission für unsere wissenschaftliche Vereinszeitschrift jahrelang thätig war. Darum dürfte auch nirgends besser als gerade hier eine Lebenszeichnung dieses Mannes am Platze sein, dessen Grabstätte die rheinischen Kollegen nicht nur mit einem unverwelklichen Kranze geziert haben, sondern auch mit einem noch dauerhafteren, würdigen Schmucke versehen wollen.

Oscar Schlickum war der einzige Sohn des als tüchtiger Botaniker bekannten Apothekers Julius Schlick um und geboren am 5. April 1838 zu Winningen, also in derselben kleinen Landgemeinde, in welcher er seine Tage beschlofs, ein in unserer unruhigen und wanderlustigen Zeit bei Angehörigen der besseren Stände immer seltener werdender Fall. Hier wurde sein erstes Wissen durch Privatunterricht soweit gefördert, daß er im Jahre 1852 in die Tertia des Gymnasiums im nahen Koblenz eintreten konnte, welches er vier Jahre später als Abiturient verliefs, um bei seinem Vater die Lehre zu beginnen. Während dieser kam es dem jungen Manne sehr zu statten, daß sein Vater häufig junge Fachgenossen für das Examen als Apotheker II. Klasse vorbereitete, welches man damals in Koblenz ablegen konnte. Oscar nahm an diesem Unterrichte, wenn auch nur als stiller Hörer, teil, und mag wohl schon damals nicht nur die Liebe zur wissenschaftlichen Pharmacie, sondern auch die ersten Keime zu jener hervorragenden Befähigung, andere auszubilden, in sich aufgenommen haben, von welcher er später in Wort und Schrift so glänzende Beweise ablegte. Nicht minder muß bereits in jener Zeit die Neigung zur scientia amabilis, zur Botanik, welche den jungen Schlickum sein ganzes Leben hindurch nicht verliefs, feste Wurzeln geschlagen haben im Verkehr mit dem Vater, welcher als hochangesehener Florist mit einer großen Zahl namhafter Botaniker Tausch von Herbariumsexemplaren betrieb.

Trotz der eben geschilderten, der wissenschaftlichen Ausbildung des Sohnes gewiß höchst förderlichen Umstände, schien es dem Vater doch angemessen, jenen nicht die ganze, nach damaliger Übung vier Jahre dauernde Lehrzeit hindurch bei sich zu behalten, sondern ihn auch mit anderen, wenngleich wieder ländlichen, Verhältnissen Bekanntschaft

machen zu lassen. Nach den ersten  $1^1/2$  Jahren kam daher der Jüngling zu Apotheker Stadler zu Dierdorf im Westerwald und von dort nach weiteren 18 Monaten wieder zurück zum Vater, bei welchem er dann seine Lehre vollendete. Durch ernstes, wissenschaftliches Streben, durch rastlosen Fleiß, verwendet zur Erweiterung seiner Kenntnisse, zeichnete er sich in diesem letzten Lehrjahre schon in so auffallender Weise ans, daß der damals in Koblenz lebende Apotheker Mohr, der Vater der Titriermethode, auf ihn aufmerksam wurde und ein häufiger Verkehr zwischen dem Jünger und dem Meister der pharmaceutischen Wissenschaft sich entwickelte, dem jungen Schlickum reiche Anregung und Förderung bringend.

So konnte es denn nicht überraschen, daß derselbe im Jahre 1860 das Gehilfenexamen mit einem Aufsehen machenden Erfolge in Koblenz glänzend bestand. Um so größeres Erstaunen erregt es aber nach unseren heutigen Begriffen und Gepflogenheiten, daß dieser begabte und trefflich geschulte, schon jetzt weit aus dem Rahmen des Gewöhnlichen hervortretende junge Pharmaceut nicht etwa im Besitze seines Lehrbriefes in die weite Welt hinauseilte, sondern in aller Bescheidenheit und kindlicher Anhänglichkeit noch ein weiteres Jahr als Gehilfe in der kleinen Landapotheke seines Vaters verblieb und erst im Jahre 1861 das väterliche Geschäft verließ, um bei Hofapotheker Thraen in Neuwied eine Stelle anzunehmen. Diese bekleidete er bis zum Jahre 1863, wo er seiner Heerespflicht als Militärpharmaceut im preußischen Garnisonslazarett der Bundesfestung Rastatt genügte.

Es war das erste Mal, daß Schlickum Süddeutschland kennen lernte, und er hat das Land am Oberrhein dabei lieb gewonnen. Übrigens war er schon als Lehrling weiter nach dem Süden gekommen, da er eine dreiwöchentliche Fußreise nach der Schweiz gemacht und während derselben reiche botanische Ausbeute in dicken Postpacketen nach Hause gesandt hatte. Die Liebe zur Botanik war es auch, welche ihn bestimmte, gerade Rastatt zur Ableistung seiner Militärpflicht zu wählen. Bot doch dem eifrigen jungen Botaniker einerseits der nicht allzuweit im Westen sich hinziehende Rhein mit seinen Altwassern, andererseits der aus dem Osten herübergrüßsende, einmal in siebentägiger Wanderung durchpilgerte, dunkle Schwarzwald treffliche Gelegenheit, seine Kenntnisse auf dem Gebiete der Pflanzenkunde und sein Herbarium bedeutend zu erweitern. Und auch der Führer fehlte ihm dabei nicht. War es ihm doch gelungen, mit einem der tüchtigsten

Kenner der botanischen Schätze der Gegend, mit Hofrat Döll, dem Verfasser einer "Flora Badensis", in Verkehr zu treten und dadurch seine Exkursionen doppelt genußreich und nutzbringend zu gestalten. Damit auch die Abwechselung nicht fehle, so benutzte er einen Urlaub zu einer Reise an den Genfer See und machte sich mit der dortigen Pflanzenwelt bekannt. Daneben fand er noch Zeit, sich auch mit den anderen Hilfswissenschaften der Pharmacie immer inniger durch Selbststudium und eigene Versuche vertraut zu machen.

Aber nicht genug, das eigene Wissen zu bereichern, erwachte schon jetzt in ihm der lebhafte Drang, dasselbe auch für andere nützlich zu machen, wobei ihm Verleger Heuser in Neuwied auf halbem Wege entgegen kam, indem er den jungen Mann ermunterte, einige zunächst nur zum Selbstgebrauch bestimmt gewesene schriftliche Ausarbeitungen noch etwas zu vervollständigen und in der Form abzurunden, sich gleichzeitig zur Übernahme des Verlages erbietend. So entstand im Jahre 1863 "Der junge Chemiker, gründliche Einführung in das Studium der Chemie durch Experimente", 1864 "Der junge Analytiker, die qualitative Analyse in Fragen und Antworten", sowie das "Taschen-Wörterbuch der botanischen Kunstausdrücke nebst kurzer Charakteristik der einheimischen und ausländischen Pflanzengattungen". Konnte es unter solchen Umständen befremden, daß Schlickum auf seinen Aufenthalt in der sonst als besonders langweilig geltenden Garnisonstadt stets mit Befriedigung zurückblickte?

Für beide Teile kann es nur günstig gedeutet werden, daß der junge Pharmaceut nach Ablauf seiner Rastatter Dienstzeit wieder zu Hofapotheker Thraen in Neuwied zurückkehrte, um nochmals 1½ Jahre in dessen Geschäft zu arbeiten. Wohin Schlickum kam, da brachte seine lebendige Natur Anstoß zu geistiger Thätigkeit mit sich. Er verstand es auch hier, regelmäßige Zusammenkünfte geistig regsamer Altersgenossen wieder ins Leben zu rufen, welche letztere er schon bei seinem ersten Aufenthalt in Neuwied um sich gesammelt hatte und deren Kreis zu seinem Entschlusse, zum zweiten Male das stille Neuwied aufzusuchen, ein gutes Teil beigetragen haben mag. Hier wurden über die verschiedensten Gegenstände, vorab über naturwissenschaftliche, Vorträge gehalten, begleitet und gefolgt von anregendem Meinungsaustausche.

Diese außerordentliche Liebe zu seinem Berufe und dessen wissenschaftlicher Seite verschuldete es, daß die ersten zarten Aufmerksamkeiten unbeachtet blieben, welche der Jüngling der Tochter des Kaufmanns Berninger erwies, welche in der Familie Thraen viel verkehrte. Konnte sich doch niemand, welcher Schlickum in jenen Tagen kannte, vorstellen, daß in seinem Herzen eine andere ernste Neigung als diejenige zur Wissenschaft Platz finden, daß eine Andere seine Braut werden könne. Es bedurfte darum deutlich ausgesprochenen Werbens, bis man an Schlickum's Absichten glaubte und Mathilde im Frühling 1864 seine Verlobte wurde.

Es war ein schönes, glückliches Jahr, welches die jungen Leute nun in Neuwied verlebten, doch ohne daß Schlickum's Berufseiser auch nur im mindesten dabei gelitten hätte. Man weiß sich dort heute noch zu erzählen, daß bei den Abendgesellschaften, welche zu Ehren des Brautpaares öfters von den Verwandten der Braut veranstaltet wurden, gar nicht selten der Bräutigam selbst fehlte, weil er an dem betreffenden Tage keinen Ausgang hatte und es nicht über sich gewinnen konnnte, dem alten Thraen irgend eine besondere Störung zuzumuten. Es ist dies eine Bestätigung der alten Erfahrung, daß persönliche Tüchtigkeit beinahe stets mit Strenge gegen sich selbst und weitgehender Rücksichtnahme auf andere gepaart ist.

Da es in jener Zeit noch gestattet war, sich ohne Besuch einer Universität bei entsprechend verlängerter Konditionszeit zum Staatsexamen anzumelden, so machte Schlickum, sich seiner gründlichen Fachbildung bewußt, von diesem Umstande zu seinem materiellen Vorteile Gebrauch und bestand denn auch im Jahre 1865 vor der Prüfungskommission in Bonn das Examen mit der Note "sehr gut". Im Herbst desselben Jahres führte er seine Braut heim und übernahm die väterliche Apotheke in Winningen, während der Vater sich in das Privatleben zurückzog und doppelt eifrig seiner Lieblingsbeschäftigung mit der Botanik oblag, wozu die vielgestaltige Flora der Umgebung von Winningen, wo er erst vor wenigen Jahren in hohem Alter starb, gar reiche Gelegenheit bot und immer wieder aufs neue anregte.

Kaum bedarf es der besonderen Erwähnung, dass weder die Gründung eines eigenen Hausstandes, noch die ohne jede fremde Hilfe erfolgende Führung des eigenen, übrigens recht kleinen, Geschäftes unseren Schlickum von der Pflege der wissenschaftlichen Pharmacie abhielt. Im Gegenteil, er fand jetzt erst recht die Muße, sich in das Studium der pharmaceutischen Hilfswissenschaften immer mehr zu vertiefen, dabei auch allem sein Augenmerk zuwendend, was zu einer erfolgreichen

Ausübung des praktischen Apothekerberufes notwendig ist. Und hatte er einen solchen Gegenstand recht durchdacht, nach allen Seiten geistig verarbeitet und zu seinem Besitze gemacht, dann pflegte er seine Ansichten, Erfahrungen und Notizen darüber zu einer litterarischen Leistung auszugestalten, nachdem er die Brauchbarkeit der betreffenden Schriften vor dem Drucke geprüft hatte beim Unterricht, welchen er nicht allein seinen eigenen, übrigens erst in den siebziger Jahren angenommenen Lehrlingen angedeihen liefs, sondern auch einer größeren Anzahl von jungen Pharmaceuten erteilte, die ihm zur Vorbereitung auf das Gehilfenexamen von einer Reihe von Kollegen in den Rheinlanden auf kürzere oder längere Zeit übergeben wurden.

Sehr häufig reichte zur Aufnahme der jungen Leute der Raum im eigenen Hause nicht hin, sondern dieselben mußten teilweise noch auswärts untergebracht werden. Bei dem geringen Geschäftsumsatze brachte diese Nebenbeschäftigung eine nicht unerwünschte Erhöhung des Einkommens mit sich. Daß Schlickum sich dabei einer mechanischen Abrichtung auf die Prüfung nicht schuldig machte, sondern einen, von seinem überaus lebhaften Temperamente auf das Vorteilhafteste unterstützten, gediegenen Unterricht erteilte, steht außer Frage, wie er es denn überhaupt mit jeder übernommenen Verpflichtung, oft genug zu seinem eigenen Schaden, sehr ernst nahm. Deshalb konnte auch oben mit Fug und Recht gesagt werden, daß er sein Geschäft zumeist ohne jede fremde Hilfe geführt habe, denn für einen gewissenhaften Lehrherrn bedeutet ein Lehrling kaum eine nennenswerte Hilfe. Was hierin ein Lehrling etwa in der zweiten Hälfte der Lehrzeit zu bieten vermag, das wird mehr als aufgewogen durch einen täglichen mehrstündigen Unterricht, wie ihn Schlickum erteilte. Zu seinen vorerwähnten, jener Zeit entstammenden Hilfsbüchern gehören das "Taschenbuch der Rezeptur und Defektur, 1874" und der "Pharmaceutische Atlas", welcher Holzschnitte der pharmaceutisch wichtigen Apparate, Instrumente, Drogen, arzeneilich gebrauchten Pflanzen und Tiere enthielt und im Jahre 1876 erschien.

Die Erfolge, welche Schlickum bei Heranbildung von Lehrlingen in stets wachsendem Grade erzielte, berechtigten ihn zu der Annahme, daß der von ihm dabei verfolgte Plan und die Art seiner Durchführung die richtigen und auch für andere Fachgenossen zu empfehlen seien. Er entschloß sich daher zur Herausgabe desjenigen Werkes, welches seinen Namen am bekanntesten gemacht und an Verbreitung alle

konkurrierenden Bücher weit überflügelt hat. Es trägt den Titel: "Die wissenschaftliche Ausbildung des Apothekerlehrlings und seine Vorbereitung zum Gehilfenexamen" und erschien in Ernst Günther's Verlag in Leipzig erstmals im Jahre 1877. Wie groß das Bedürfnis nach einem solchen Werke war und wie gut demselben durch das genannte, heute nur unter dem Namen "Der Apothekerlehrling" bekannte Buch entsprochen wurde, das beweist die einfache Thatsache, daß sich beim Tode des Verfassers bereits die fünfte Auflage desselben unter der Presse befand.

Bald nach dem Erscheinen von dessen erster Auflage gab Schlickum 1879 sein zur Unterstützung beim Gebrauche sämtlicher Pharmakopöen bestimmtes "Lateinisch-deutsches Specialwörterbuch der pharmaceutischen Wissenschaften" heraus, welches sich übrigens auch auf eine Erklärung der griechischen Ausdrücke erstreckte, und schon folgte die "Exkursionsflora für Deutschland" nach. Werke scheinen sich nicht sehr stark eingebürgert zu haben. welchen durchschlagender war der Erfolg, 1883 Schlickum's "Kommentar zur zweiten Auflage der Pharmacopoea Germanica" erzielte, denn schon nach kurzer Frist war trotz der erheblichen Stärke der ersten eine zweite Auflage nötig geworden. In der That hat dieses Buch eine sehr empfindlich gewordene Lücke ausgefüllt zwischen dem allerdings viel mehr bietenden, aber eben deswegen kostspieligen. umfangreichen und darum jeweils nur langsam erscheinenden Hager'schen Werke und ienen kleinen, oft mit kurzen Notizen versehenen Auszügen aus der Pharmakopöe, welche den Namen eines Kommentars gar nicht verdienen. Dazu kam noch, dass diese zweite Auflage der Pharmakopöe so vieles Neue brachte — es sei nur an die Einführung maßanalytischer Prüfungsmethoden erinnert —, dass auch diejenigen Apotheker, welche sich sonst wohl an der Pharmakopöe selbst genügen lassen, diesmal eine Ausnahme von ihrer Regel machten und sich nach einem Kommentar umsahen.

Die mit einem gewissen Ungestüm betriebene Ausmerzung von älteren Mitteln, wodurch sich die zweite Ausgabe der deutschen Pharmakopöe nicht gerade zum Nutzen der Sache auszeichnete, führte ganz von selbst dazu, neben dem Kommentar zur Pharmakopöe noch ein weiteres Hilfsbuch zu schaffen, dessen Inhalt sich auf die hunderte, regelmäßig gebrauchter, aber von der Pharmakopöe nicht mehr oder noch nicht aufgenommener Arzeneimittel erstreckte. Dieses that denn

Schlickum im Jahre 1884 in seinem Supplement zum Kommentar, welches genau nach gleichen Grundsätzen wie letzterer bearbeitet und in gleicher äußerer Ausstattung sich darbietend mit diesem zusammen eigentlich ein Ganzes bildet und den Titel führt: "Bereitung und Prüfung der in der Pharmacopoea Germanica, Ed. II a, nicht enthaltenen Arzeneimittel".

Damit ist, wenn wir von dem "Apotheker-Kalender für das Deutsche Reich" absehen, welcher seit 1882 alljährlich erschien, die Reihe der selbständigen Werke Schlickum's erschöpft. Naturgemäß drängt sich die Vermutung auf, daß ein so fruchtbarer Schriftsteller von dieser seiner Thätigkeit auch sehr namhafte materielle Vorteile müsse geerntet haben. Leider war dem nicht so. Schlickum war eine durch und durch ideal angelegte Natur. Von ganzem Herzen freute er sich darüber, wenn seine Bücher Anklang und Würdigung fanden, er verstand es aber nicht so recht, sich einen möglichst hohen Ertrag derselben zu verschaffen, so daß der letztere ein verhältnismäßig bescheidener genannt werden muß.

In noch glänzenderem Licht erscheint seine Uneigennützigkeit bei einer anderen Art seiner wissenschaftlichen Thätigkeit. Schlickum gehörte der Pharmakopöe-Kommission des Deutschen Apotheker-Vereins seit ihrem Bestehen an und war in deren konstituierender Sitzung, welche im Sommer 1884 zu Dresden anläfslich der dort abgehaltenen Generalversammlung des Vereins stattfand, als Schriftführer thätig. Als dem damals gewählten Vorsitzenden der Kommission schon im folgenden Frühjahr die Zeit fehlte und die Kraft versagte, die Leitung der Arbeiten der Pharmakopöe-Kommission weiter in Händen zu behalten und das begonnene Werk fortzuführen, da liefs Schlickum sich bereit finden, an seine Stelle zu treten. Welche Opfer an Zeit und Mühe er damit übernommen und in welcher Weise er sie gebracht hat zu Nutz und Frommen der deutschen Pharmacie und zur Erhöhung des Ansehens und der Geltung des Deutschen Apotheker-Vereins, ohne je nur die allergeringste klingende Entschädigung dafür beansprucht oder erhalten zu haben, das wisssen nur diejenigen, welche sich an den Arbeiten der Vereins-Pharmakopöe-Kommission beteiligten.

Der mehr im Hinblick auf die Förderung der Sache als mit der gebührenden Rücksichtnahme auf die Kraft und freie Zeit der einzelnen Mitglieder entworfene Arbeitsplan der Kommission machte eine fortwährende, nur zum Teil hektographierte Korrespondenz des Vorsitzenden mit den 20 Mitgliedern notwendig. Da galt es, die Erlahmenden durch einige freundliche Zeilen zu weiterer Thätigkeit aufzumuntern, besonders Geeignete zu umständlichen Vorversuchen im Laboratorium zu veranlassen, vielfach auch die weit auseinandergehenden Meinungen zu versöhnen und ein Aufeinanderplatzen der Geister zu verhindern. Dazu war Schlickum wie geschaffen. Er verstand es, das, was die Anschauungen trennte, in milderem Lichte erscheinen zu lassen, das, worin sie übereinstimmten, in den Vordergrund zu rücken und auf der so gewonnenen Grundlage eine Verständigung auch über die streitigen Punkte herbeizuführen. Freilich oftmals blieb eben doch nichts anderes übrig als die nackte, schriftliche Abstimmung, allein bis dahin waren die Dinge so geschickt geleitet worden, daß auch in den nun Überstimmten kein Stachel zurückblieb, hatten sie doch zumeist schon vorher einen beschwichtigenden Privatbrief Schlickum's erhalten.

Für den Ernst, womit dieser seine Aufgabe betrieb, mag es hinlänglich bezeichnend erscheinen, daß Schlickum über die Prüfung des Crotonöles und des Kreosots im Februar dieses Jahres allein mit dem Schreiber dieser Zeilen sechs Briefe wechselte. War über eine Reihe von Artikeln die Meinung aller Kommissionsmitglieder erhoben und ausgeglichen, dann erst schritt Schlickum unter gewissenhafter Berücksichtigung der eingegangenen Äußerungen zur Schlußredaktion, die wir alle in Form der vielen hunderte von Einzelartikeln kennen gelernt haben, welche unter dem unpersönlichen Titel: "Arbeiten der Pharmakopöe-Kommission des Deutschen Apotheker-Vereins" seit vier Jahren in ziemlich regelmäßigen Zwischenräumen die Spalten unseres Archivs der Pharmacie füllten. Die letzte derartige Veröffentlichung, mehrere Druckbogen umfassend, erschien erst nach dem Tode Schlickum's, aber noch ganz von seiner fleißigen Hand herrührend.

Diese ununterbrochene angestrengte Arbeit für den Apotheker-Verein erklärt es auch, warum die wertvollen, selbständigen Beiträge, welche Schlick um früher häufig in verschiedene Organe unserer pharmaceutischen Fachpresse geliefert hatte, immer seltener wurden und schließlich ganz aufhörten. Es gebrach dem Wackeren einfach an Zeit, beiden Thätigkeiten gerecht zu werden, und da entschied er sich als vornehm angelegter Charakter für das Aufgeben der bezahlten und für die Beibehaltung der nicht honorierten. Deshalb hat sich der Vorstand des Deutschen Apotheker-Vereins veranlaßt gesehen, den Reingewinn

eines Ergänzungsbuches (Supplementes) zur nächsten Pharmakopöe, welches in seinem Selbstverlag erscheinen soll, als Zeichen seiner Dankbarkeit den Hinterbliebenen Schlickum's zuzusichern.

Unbillig wäre es, zu verschweigen, daß seine Thätigkeit für den Apotheker - Verein und dessen Pharmakopie - Kommission unserem Schlickum selbst wieder manchen mittelbaren, freilich nicht materiellen. Vorteil gebracht hat. Sie veranlasste ihn während mehrerer Jahre zum regelmäßigen Besuche der Generalversammlungen des Vereins, wobei er nicht nur wiederholt Vorträge hielt, sondern auch in anregenden direkten Verkehr mit Männern trat, mit welchen ihn gleiches Streben und wohl auch Briefwechsel schon lange verband, ohne daß persönliche Begegnung und mündlicher Meinungsaustausch mit ihnen ihm früher möglich gewesen wäre. Er lernte aber auch bei solchen Veranlassungen ihm noch neue Teile der Welt kennen, denn obgleich Schlickum, dessen einzige Erholung belehrende Reisen, besonders Fußreisen, waren, sich wiederholt in der Schweiz, ferner in den Vogesen, Lothringen, Belgien, Tyrol, an der Nordsee und im Harz umgesehen hatte, so war ihm doch noch so mancher Fleck seines eigenen Vaterlandes fremd geblieben. Er freute sich denn auch lebhaft darüber, gelegentlich einer Reise zur Generalversammlung in Königsberg nicht nur den Osten Preußens und die Ostsee, sondern auch die deutsche Reichshauptstadt zum ersten Male schauen zu können.

Der Besuch der Generalversammlung in München gab ihm den Anstofs, einen ohne letzteren schwerlich je über das Stadium der Absicht hinausgelangten Plan einer Reise nach Wien auszuführen, wo er einen Schwager besafs. Der Rückweg führte ihn über den Semmering nach dem Karst, dessen wilde Schönheit einen unauslöschlichen Eindruck auf ihn machte, und nach dem Salzkammergute. Mit frischer Lust und gestähltem Mute kehrte er nach solchen Reisen dann zurück zur gewohnten wissenschaftlichen und Berufsarbeit, zurück zum wohlgeordneten Hause, von dem man mit dem Dichter sagen konnte: "Und drinnen waltet die züchtige Hausfrau, die Mutter der Kinder und herrschet weise im häuslichen Kreise". Man muß es mit angesehen haben, dieses innige Familienleben, welches unter Schlickum's Dache seine Stätte aufgeschlagen hatte, um zu begreifen, dass ungeachtet bescheidener äußerer Verhältnisse hier das Glück waltete. Drei erwachsene, wenn auch noch nicht erwerbsfähige Söhne, der eine jetzt am Ende seiner Gehilfenzeit stehender Pharmaceut, der andere

Studierender der Naturwissenschaften, der dritte Lehrling in einer Koblenzer Drogenhandlung, und zwei Töchter zarteren Alters erfreuten durch tadelloses Verhalten der Eltern Herz. Ein Tropfen Wermut hatte freilich auch in dieser langen glücklichen Ehe nicht gefehlt: ein blühendes Töchterchen war vom Tode frühe hinweggenommen worden.

So genau vorgezeichnet auch der weitere Verlauf dieses einfach dahingleitenden Lebens scheinen mochte, so brachte doch der September des jüngstverflossenen Jahres eine gewaltige Aufregung in den stillen friedlichen Kreis. Einige Freunde Schlickum's, welche nach dem Besuche der Naturforscherversammlung in Köln auf einer darangereihten Fußwanderung durch Eifel- und Moselgegend sich hier in Winningen eingefunden hatten, brachten von dort die Nachricht mit, daß eine Berücksichtigung Schlickum's im Falle seiner Bewerbung um eine der damals ausgeschriebenen fünf persönlichen Apothekerkonzessionen in der Stadt Braunschweig nicht unwahrscheinlich sei. Da wurde denn viel erwogen und im Beisein der Freunde ein ernster Familienrat gehalten. Gar verständig meinte die ruhig überlegende Gattin, daß der richtige Platz für ihren, doch weit mehr zur geistigen und schriftstellerischen Arbeit, als zum rücksichtslosen Wettkampfe um Erwerb und Besitz angelegten Mann sein stilles Studierzimmer sei und nicht ein neu zu errichtendes offenes Geschäft in einer sich mächtig entwickelnden großen Stadt. Schlickum selbst, welcher sehr gerne den erhöhten Geschäftsertrag, wenn auch nicht sich, so doch seiner Familie gewünscht hätte, schien von einer trüben Vorahnung beschlichen zu sein. Die Erwägung, daß zwar seine jetzige Apotheke, welche er natürlich hätte verlassen müssen, nicht aber jene in Aussicht gestellte persönliche Konzession im Falle seines etwa bald eintretenden Todes an den Sohn vererbt werden könnte, gab schliefslich den Ausschlag bei dem Entschlusse, keinerlei Schritte zur Erlangung der bezeichneten Konzession zu thun. Wie wohl Schlickum daran gethan hatte, so und nicht anders zu handeln, das hat inzwischen die Zeit nur zu deutlich gelehrt.

Übrigens muß hier gesagt werden, daß Schlickum überhaupt durchaus kein Freund des Systems der unveräußerlichen Personalkonzession war. In diesem Punkte, wie in der Frage der Einführung der Universitätsreife für alle Pharmaceuten, worin er, der einstige Abiturient, nicht nur etwas Überflüssiges, sondern etwas geradezu Schädliches für den Apothekerstand erblickte, trennte ihn von dem Verfasser dieser Zeilen die ganze Weite entgegengesetzter Überzeugungen, welche durch keinen, noch so häufigen Gedankenaustausch verkleinert werden konnte.

Doch darauf kommt es ja nicht an, wie ein Mann über diesen oder jenen streitigen Gegenstand denkt, sondern darauf, daß er seinen Platz in der Welt ganz und voll und trefflich ausfüllt. Und daß Schlickum dieses und noch mehr gethan hat, das ist nicht nur in vorstehenden Spalten erzählt, sondern von allen Seiten in vollkommenerer Weise längst anerkannt worden. Wurde doch unser heimgegangener Freund nicht nur von seinen nächsten Mitbürgern durch Beizug zur Gemeindeverwaltung geehrt, sondern vor nicht allzulanger Frist vom Landesherrn selbst durch Verleihung des roten Adlerordens ausgezeichnet. Dabei ist er allezeit ein bescheidener Mann geblieben, wie er auch ein frommer, gläubiger Christ war.

Ehre seinem Andenken!

# Über ein neues Verfahren zur Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette.

Von B. Kohlmann in Leipzig.

Bei Beurteilung der Fette ist bekanntlich die Kenntnis des Schmelzpunktes derselben resp. der betreffenden Fettsäuren eines der Hauptmomente; dennoch müssen wir gestehen, daß es uns noch an einem Verfahren mangelt, welches die Schmelzpunktbestimmung mit derselben oder doch wenigstens mit der annähernden Sicherheit gestattet, wie z. B. die des spez. Gewichtes eines Körpers. Ein kleines Bild von der Unsicherheit, welche auf diesem Gebiete herrscht, erhält man aus der auf Seite 829 folgenden Zusammenstellung.

Noch schwieriger wird die Frage, wenn man nach Peters und Bensemann den Schmelzpunkt in einen Anfangs- und einen Endschmelzpunkt zerlegt oder eine Peripherie und einen Centralschmelzpunkt annimmt,

| Fettart                    | Schmelzpunkte nach verschiedenen Autoren                   |
|----------------------------|--|
| Hammeltalg                 | 46—50° 5, 47° 3, 50—51° 4.                                 |
| Kakaobutter                | 25-27° 5, 30-35° 3, 33,5-34° 1.                            |
| Kokosöl                    | 23—30° ³, 24,5° ¹.   |
| Kuhbutter                  | 27—30° 5, 31—31,5° 1, 34—35° 4, 34—37° 2.                  |
| Muskatöl                   | 25—27° 5, 43,5—44° 1, 45° 3.                               |
| Rindertalg                 | 36—40° (5 p. 505), 43—45° (5 p. 529), 45—46° 4.            |
| Schweinefett               | 28—32° 5, 41,5—42° 1, 45—46° 4.                            |
| Wachs, gelbes              | 60—63° 5, 62—63,5° 1, 63—64° 3.                            |
| Wachs, weißes              | 62,5—65° 1, 64° 3, 65—69° 5.                               |
| Wallrat                    | 38—47° (5 p. 505), 44—44,5° 1, 44—46° (5 p.536), 50—54° 3. |
| Fettsäure des Erdnussöles  | 26,5—35° 8, 27—28,5° 7, 33,5° 6.                           |
| Fettsäure des Olivenöles . | 24—26,5° ° u. °, 24—29° °, 26,5—28,5° °.                   |
| Fettsäure des Sesamöles .  | 21—23,5° °, 23,5—35° °, 24,5—27° °, 31,5° °.               |

Die Ursache der oben angegebenen, mitunter ganz bedeutenden, Schwankungen ist leicht erkennbar, wenn man die verschiedenen Methoden der Schmelzpunktbestimmungen vergleicht:

 ${
m Bach}\,^{10}$  z. B. erwärmt das Fett in einem Becherglase und rührt mit dem Thermometer um; sobald die ganze Masse klar ist, wird abgelesen.

Wimmel<sup>11</sup> bringt ein mit Fett beschicktes Glasröhrchen in vertikaler Stellung in ein Becherglas mit Wasser, erwärmt letzteres und

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Wimmel, Pogg. Annalen 131, p. 792.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Sell, Über Kunstbutter, 1886, p. 25.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Pharm. Germ. II.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Bensemann, Rep. d. analyt. Chemie, 1886, p. 202.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Hager, Untersuch. 1874 II., p. 505, 529, 536.

<sup>6</sup> Dieterich, Archiv d. Pharm. 1888, Okt. I., p. 864.7

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Hübl, Dingl. polyt. Journ. 1884, 253, p. 288.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Pharm.-Kommission, Archiv d. Pharm. 1888, Dez. II., p. 1112.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Peters, Archiv d. Pharm. 1888, Okt. I., p. 891.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Pharm. Centralh. 1883, p. 159.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> Pogg. Annalen 133, p. 792.

beobachtet nun den Zeitpunkt, in welchem der Fettpfropfen durch das eindringende Wasser nach der Oberfläche getrieben wird.

Nach den Vereinbarungen der bayerischen Chemiker¹ wird das in geschlossenen Kapillarröhrchen befindliche Fett in Glycerin so lange erwärmt, bis das Fett vollständig klar ist.

Pohl<sup>2</sup> bringt das Fett auf die Kugel des Thermometers, hält letzteres in Wasser, erwärmt und beobachtet die Temperatur, bei welcher sich das Fett von der Kugel ablöst und nach oben steigt.

Zaloziecki³ gibt ein Verfahren an, welches darauf beruht, dass der, in einer auf der einen Seite geschlossenen Röhre befindliche Fettpfropfen mit einer Nadel durchbohrt und dann die Röhre erwärmt wird; sobald das Fett schmilzt, verstopft sich der Kanal und der Pfropf wird durch die in der Röhre befindliche erwärmte Luft herausgetrieben.

Auf ähnlichen Prinzipien wie die bisher angegebenen Methoden beruhen die von Guichard<sup>4</sup>, von Groß und Beran<sup>4</sup>, während Damien<sup>5</sup> eine Fettscheibe auf der einen Hälfte eben schmelzen läßt, während die andere Hälfte fest bleibt; das Mittel aus beiden Temperaturen soll als Schmelzpunkt gelten. Da zu diesem Verfahren ein Apparat erforderlich ist, welcher mit 2 Thermometern und 3 Zuführungshähnen (einer für kaltes, einer für heißes Wasser und einer für Dampf) armiert ist, so dürfte dasselbe kaum Eingang finden.

Die Fehlerquellen der angeführten Methoden der Schmelzpunktbestimmung sind hauptsächlich folgende:

- Die Fette werden, bevor sie schmelzen, weich, und lassen sich demzufolge durch genügenden Druck einer Wasser- oder Luftsäule verschieben, ehe sie noch wirklich geschmolzen sind.
- 2. Die Fette werden, bevor sie schmelzen, durchscheinend, dann nach und nach durchsichtiger bis zuletzt ganz klar; es ist aber durch das Auge nicht festzustellen, in welchem dieser verschiedenen Stadien das Fett wirklich geschmolzen ist; nebenbei wird aber durch das längere Zeit andauernd starre Hinsehen auf das in der Kapillare eingeschlossene Fett das Auge in der

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Hilger 1885, p. 222.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Polyt. Notizbl. 1855, p. 165.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Chem.-Zeit. 1888, No. 48, p. 788.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Reinhardt, Zeit. f. analyt. Chemie 1886, Heft 1, p. 12 f.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Compte rendu 108, p. 1159.

Beobachtung unsicher; außerdem wird von Wimmel<sup>1</sup> angegeben, daß die maximale Durchsichtigkeit eines Fettes nicht mit dem Schmelzpunkte desselben zusammenfalle, sondern um einige Grade höher sei.

3. Durch die Erwärmung des Wassers oder Glycerins, in welchem sich das mit Fett beschickte Röhrchen befindet, entstehen in diesen Flüssigkeiten Wärmeströme, deren störende Einwirkungen nur durch fortwährendes lebhaftes Umrühren beseitigt werden können; hierdurch wird aber die Sicherheit der Beobachtung in nicht geringem Maße beeinträchtigt.

Die Reihe dieser Fehlerquellen ist hiermit zwar keineswegs abgeschlossen, allein sie dürfte genügen, die Unzuverlässigkeit der betreffenden Methoden zu erklären.

Vielfach mit Untersuchungen über Fette beschäftigt, habe ich mich nun bemüht, ein von Zufälligkeiten möglichst unabhängiges Verfahren der Bestimmung des Schmelzpunktes zu ermitteln und glaube ich (nach einer großen Zahl vergeblicher Versuche) ein solches gefunden zu haben.

Geht man von der Annahme aus, daß der Schmelzpunkt eines Fettes nicht die Temperatur ist, bei welcher es das Maximum der Durchsichtigkeit besitzt, sondern vielmehr diejenige, in welcher dessen einzelne Teilchen ihre Kohäsion soweit verlieren, daß ein geringer Druck hinreicht, um dieselben aus ihrer Lage zu bringen, so ist es die Aufgabe, den Augenblick, in welchem diese Temperatur erreicht wird, für eine objektive Beobachtung zu fixieren. Dies kann folgendermaßen geschehen:

Man denke sich eine vertikal stehende, mit dem (vorher geschmolzenen und dann erstarrten) Fette gefüllte, unten verschlossene, aber oben offene Glasröhre, bringe in dieselbe von oben auf den Fettfaden einen schweren, aber in der Röhre leicht verschiebbaren Körper und erwärme nun die so beschickte Röhre von unten nach oben, so wird das Fett unten — am geschlossenen Ende der Röhre — zunächst schmelzen, die Verflüssigung wird sich dann weiter nach oben fortsetzen und in dem Augenblick, in welchem das den schweren Körper umgebende Fett schmilzt, wird letzterer sofort in der Röhre herabfallen. Dies ist der gesuchte Augenblick.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Reinhardt, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1886, Heft 1.

Die praktische Ausführung dieses Verfahrens ist folgende:

Ein ganz dünnwandiges Glasröhrchen von etwa 1 mm lichtem Durchmesser und 6 bis 8 cm Länge, wird mit dem Fette (durch Aufsaugen) gefüllt, dann in horizontale Lage gebracht, an dem einen Ende ein Stückchen Platindraht von 1 bis 2 mm Länge und etwa 0,5 mm Durchmesser soweit eingeführt, daß es eben in das Fett eintaucht, und das

andere Ende nach dem Erkalten mit Siegellack oder dergleichen verschlossen.

Die Erwärmung des so beschickten Röhrchens ist in einem Luftbade (siehe dessen Konstruktion Seite 833) vorzunehmen, da ein solches die Wärme gleichmäßig von unten nach oben überträgt, und ist die Einrichtung so zu treffen, daß der Punkt der Röhre, an welchem das Platinstücken p sitzt, die Kugel des Thermometers t an deren konvexester Stelle berührt.

Hat man hierbei berücksichtigt, das beim Erwärmen des Röhrchens der darin besindliche Fettsaden sich ausdehnt und dadurch das Platinstückchen ein wenig hebt, so ist die weitere Beobachtung sicher und einsach. Nachdem man das Lustbad erwärmt, beginnt in kurzer Zeit das Schmelzen des Fettes am unteren Röhrenende und setzt sich langsam nach oben fort; ist dasselbe nahe am Platin angekommen, so beginnt erst die eigentliche scharse Beobachtung, und diese besteht einsach darin, dass man in dem Augenblick die Temperatur am Thermometer abließt, in welchem das Platin sich nach unten bewegt.

Man erhält auf diese Weise sehr gut übereinstimmende Zahlen, und zwar in kurzer Zeit, denn wenn die Röhrchen vorbereitet sind, kann man in einer Stunde eine Anzahl von Schmelzpunktbestimmungen vornehmen.

Die Bedeutung richtiger Schmelzpunkte wird noch mehr geschätzt werden, sobald die Groshaus'sche Methode, aus den Densitätszahlen der Elemente und deren Verbindungen die Schmelzpunkte der letzteren zu berechnen, weiter entwickelt sein wird, denn die größere oder geringere Übereinstimmung zwischen dem thatsächlich gefundenen und dem berechneten Schmelzpunkte einer Fettsubstanz wird einen Rückschluß aut deren Reinheit gestatten. Wir werden dann auch Aufklärung über die von mehreren Autoren gemachte Angabe erhalten,



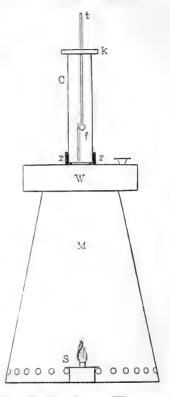
daß der Schmelzpunkt eines Fettes sich mit dessen Alter verändere. Reinhardt schreibt dies in seiner vortrefflichen Arbeit über Schmelz-

punktbestimmungen¹ dem Eintreten molekularer Veränderungen zu.

Die von mir nach dieser Richtung hin begonnenen Versuchsreihen sind noch nicht abgeschlossen und behalte ich mir daher deren Mitteilung für später vor.

Zum Schlusse möge noch eine kurze Beschreibung des Luftbades folgen, welches zu den Schmelzpunktbestimmungen geeignet ist. Die nebenstehende schematische Zeichnung stellt den vertikalen Querschnitt in 1/5 der natürlichen Größe dar.

M ist ein rings geschlossener (unten mit einigen Luftlöchern versehener) Mantel von Weißblech, welcher oben einen runden Wasserbehälter W trägt; auf diesem sitzt ein Blechring rr als Halter für den abnehmbaren Glascylinder C. f ist das mit Fett beschickte Röhrchen (auf einer kleinen Korkplatte befestigt) und t das Thermometer, welches ebenfalls von einer Korkplatte K getragen wird. S ist eine einfache kleine Spiri-



tuslampe. Der ganze Apparat ist leicht handlich und vom Klempner für einige Mark herzustellen.

## Pharmacie bei den alten Kulturvölkern.

Von Apotheker Dr. Berendes in Goslar am Harz.

(Fortsetzung.)

Strychnos (στρόχνος). Über die Identität dieser Pflanze herrscht große Unsicherheit; nach den Angaben von Celsus und Plinius nennen sie die Römer solanum. Wir haben hier aber weder an unsere jetzt

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Zeitschr. f. analyt. Chemie 1886, Heft 1. Arch. d. Pharm. XXVII. Bds. 18. Heft.

officinelle strychnos nux vomica, noch an solanum nigrum zu denken; denn sowohl Theophrast¹ als auch Dioskorides² beschreiben sie beide als eine efsbare Pflanze (strychnos hortensis) mit grünen Beeren, die bei der Reife schwarz oder gelb werden. Theophrast unterscheidet zwei weitere Arten strychnos, quorum alter somnum infert, alter insaniam, während Dioskorides noch drei andere anführt, nämlich str. halicacabum (Physalis alkekengi L.), str. somniferus (Physalis somnifera, L.) und str. furiosus (Atropa Belladonna L.). Ihnen folgt Plinius,³ sagt jedoch weiter bei der Beschreibung des cucubalus,⁴ daſs dieser von den Griechen strychnos genannt wurde. Daher dürfte Dierbach nicht Unrecht haben, wenn er den strychnos für cucubalus bacciferus L. hält und nicht, wie andere wollen, für solanum insanum L. Die Hyppokratiker gaben den Saſt innerlich und äuſserlich zu Einspritzungen. Die Blätter dienen zu Bähungen.⁵

Der Ölbaum (ἔλαια) gehörte zu den in Griechenland kultivierten Bäumen, auf Kreta soll er, nach Sieber (Reisen 2, S. 44), wild vorkommen. Die Blätter werden häufig zu Kataplasmen und Bähungen gebraucht, die Früchte, bevor sie Öl enthalten, in Wein zur Beförderung der Katamenien gegeben; am ausgedehntesten ist aber die Anwendung des Öls. Als gelinde abführendes, speicheltreibendes und schmerzenlinderndes Mittel wird es in den verschiedensten Tränken verordnet, bei Entzündungen und als erweichendes und verteilendes Medikament eingerieben und mit Malvendekokt zu Umschlägen und Klystieren gebraucht. (Die Sitzbäder aus Öl sind früher erwähnt.) Es scheint, daß in den Hippokratischen Schriften allenthalben auch ohne den Zusatz λαίης das Olivenöl verstanden ist, um so mehr, als in anderen Fällen bestimmte Zusätze sich finden, z. B. ἔλαιον αἰγόπτιον oder λευκόν, ägyptisches Öl, was jedenfalls Sesamöl sein dürfte. Eine häufige Benutzung fand das Öl zur Bereitung der Salben mit Wachs, Harzen, Aromaticis

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> hist. plant. VII. 15.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> mat. med. IV. 61.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> h. nat. XXI. 31.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> l. c. XXVII. 8 (44).

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de nat. mul. 25, 29; de ulcer. 7; de morb. mul. I. 80.

<sup>6</sup> de nat. mul. 29; de morb. mul. II. 10; de affect. 37.

 $<sup>^{7}</sup>$  de vict. acut. 62; de intern. affect. 8; de morb. mul. I. 54, III. 25; de nat. mul. 22; de vict. acut. 61.

<sup>8</sup> de nat. mul. 22, 63; de morb. mul. II, 49.

und anderen Substanzen: nicht selten sollte es hier die Stelle des Fettes vertreten und wurde dann besonders altes Öl  $(\tau \delta \ \epsilon x \ \tau \tilde{\omega} \nu \ \epsilon \lambda \alpha i \omega \nu \ \pi \alpha \lambda \alpha i \delta \nu)$  empfohlen. Außer diesen einfachen Ölen finden sich in den Hippokratischen Schriften viele durch Infusion oder Kochen bereitete, so das aus den Lilien, Rosen u. s. w. bereitete, oleum iridinum, susinum, rosaceum odoratissimum, narcissinum u. s. w.  $^2$ 

Als adstringierende Mittel finden wir bezeichnet die Rose ( $\dot{\rho}\dot{\rho}\dot{\delta}\partial \sigma\nu$ ), und zwar in drei verschiedenen Arten: die gewöhnliche rote Rose ( $\dot{\rho}\dot{\omega}\partial\sigma\nu$ ), welche wohl die in Griechenland besonders schön vorkommende Centifolie sein wird, die wegen ihres prächtigen Geruchs zur Salbenbereitung diente (die Rosensalbe [ $\dot{\rho}\dot{\rho}\dot{\partial}\nu\nu\nu$ ] nimmt eine bevorzugte Stelle unter den äußerlichen Mitteln ein); dann die Hundsrose ( $\varkappa\nu\nu\dot{\delta}\dot{\rho}\dot{\rho}\partial\partial\nu$ ) und die Hagebutte ( $\varkappa\nu\nu\dot{\delta}\dot{\varsigma}\dot{\rho}\dot{\partial}\alpha\tau\sigma\varsigma$ , rosa pomifera Gml.). Sie werden teils mit Wein digeriert innerlich, teils als Kataplasma verordnet.<sup>3</sup>

Centaurium ( $x \in \nu \tau a \acute{\nu} \rho \iota o \nu$ ), wahrscheinlich das Centaurium magnum oder  $\nu \acute{a} \rho \varkappa \eta$  des Dioskorides; <sup>4</sup> Epheu ( $\varkappa \iota \sigma \pi o \varsigma$ ), von dem zwei Arten, der kretische und weiße genannt, und die Samen sowie die Blätter angewandt werden; <sup>5</sup> das Frauenhaar ( $\grave{a} \acute{o} \iota a \nu \tau \sigma \nu$ ), vorzüglich in Frauenkrankheiten und bei Gelbsucht; <sup>6</sup> die Myrthe ( $\mu \nu \rho \sigma \iota \nu \eta$ ), welche sich einer großen Beliebtheit erfreut. Man gab die Früchte in einem Trank, die Blätter zu Bähungen, in Zäpfehen und Kataplasmen. Geglättete Myrthenzweige, an deren Spitze ein Wollenbäuschehen befestigt war, dienten als Hals- und Rachenpinsel. <sup>7</sup>

An einigen Stellen der Hippokratischen Bücher<sup>8</sup> kommt ein Heilmittel bei Uterusleiden unter dem Ausdrucke  $\mu\nu\rho\tau i\delta a\nu o\nu$  (myrtidanum) vor, welches Dioskorides<sup>9</sup> als einen ungleichen, hervorragenden, gleichfarbigen Auswuchs am Stamme der Myrthe beschreibt und ihm große adstringierende Kraft beilegt: ein Hippokratischer Schriftsteller erklärt

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> de morb. mul. I.; de ulcer. III. 2.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de morb. mul. I. 63; II. 26, 28.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de nat. mul. 29, 106; de ulcer. 8.

<sup>4</sup> mat. med. III. 6.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de morb. mul. I. 111; II. 77—82.

<sup>6</sup> de morb. mul. II. 12.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> de nat. mul. 29; de morb. mul. I. 111, II. 22, 37; de morb. II. 26.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> de morb. mul. I. 56.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> mat. med. I. 125.

dieses Wort an anderer Stelle<sup>1</sup> für Pfeffer: Indicum quod Persae piper vocant et in hoc inest rotundum, quod appellant myrtidanum. Wir haben es daher wohl mit zwei verschiedenen Dingen zu thun.

Der Granatbaum (σίδη, ροίη) war wie die Myrthe in Griechenland einheimisch, nach der Fabel sind die ersten Bäume von der Venus gepflanzt. Die besten Früchte lieferte Karthago, daher nannten sie die Römer mala punica. Die Hippokratiker gaben die sauren und süßen Früchte und den Saft, dem man eine brechenstillende Wirkung beimaß, mit Wein und Honig in unzähligen Fällen, nicht minder dienten sie, wie auch die Blätter, zu Bähungen und Umschlägen. Eine besondere Anwendung fand der eingedickte (bis er schwarz wie Pech war) Saft der süßen Granate als Augenheilmittel. Die Rinde der Früchte (σίδιον, malicorium) hielt man als in sehr hohem Grade adstringierend für besonders heilsam in Krankheiten der Gebärmutter. 4

Der Gerberbaum ( $\rho o \tilde{v} \varsigma$ ), dessen sehr zusammenziehende Früchte und Blätter mit Honig und Wein innerlich und äußerlich häufig gebraucht wurden.

Unter den scharfen Mitteln sind es besonders einige Alliumarten, denen wir in den Hippokratischen Schriften am meisten begegnen. Der Knoblauch (σχόροδον). Bei Schleimkrankheiten, gegen Würmer, zur Beförderung der Menses und als Diureticum soll er in Honig und Wein genommen werden; auch zum Räuchern und als Kataplasma wandte man ihn an. Aus dem Stengel des Knoblauchs machten die Ärzte eine Sonde, um die Tiefe der Fisteln zu untersuchen.

Der gemeine Lauch ( $\pi\rho\acute{a}\sigma\sigma\nu$ , Allium Porrum) hat gleichfalls harntreibende Kraft, dient hauptsächlich bei Frauenkrankheiten, und zwar hauptsächlich der Saft und der Same; gequetscht wird er auch auf Wunden gelegt.  $^7$ 

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> de morb. mul. II. 84.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de affect. 37; de nat. mul. 5, 29.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de morb. mul. I. adj. 4.

<sup>4</sup> de morb. mul. I. 111.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de nat. mul. 29, 98, 106.

 $<sup>^6</sup>$  de nat. mul. 6; de morb. mul. II. 28, 53; de affect. 48; de superfoet. 19, 25; de dieta II. 24.

 $<sup>^7</sup>$  de morb. mul. 12; de affect. 48; de superfoet. 20; de morb. mul. I. 28; de dieta II. 24.

Die Zwiebel (χρόμυσν). Sie soll das Gesicht schärfen, das Ausfallen der Haare verhüten und auf den Urin wirken. Betrunkenen soll man, um sie zu ernüchtern, eine geschälte Zwiebel in die Nase stecken.

Das in den Büchern über die Frauenkrankheiten oft vorkommende  $\mu\omega\lambda\nu\zeta\alpha$ , molyza (Allium hirsutum L.?), welches man mit dem Homerischen  $\mu\omega\lambda\nu$ , moly, zu identifizieren versucht hat, das zwischen dem Getreide wachsende  $\beta\delta\lambda\beta\omega\nu$ , bulbium (Hyacinthus comosus L.?) wurden beide nur äufserlich zu Pessarien angewandt.<sup>2</sup>

Der Senf (νãπυ) diente zur Beförderung des Auswurfs.3

Die Meerzwiebel  $(\sigma\kappa i\lambda\lambda\eta)$ . Ihre medizinische Wirkung wußte schon Pythagoras zu schätzen, der eine Meerzwiebel vor der Hausthür gepflanzt oder nur aufgehängt als Schutz gegen jegliches Ungemach bezeichnet. Hippokrates ließ sie in Scheiben zerschneiden und durch wiederholtes Kochen in stets erneuertem Wasser vollständig erweichen, zerreiben und mit Honig, Sesam und Mandeln gemischt gab er sie gegen Geschwüre. Die häufigste Anwendung findet "die königliche Wurzel" zu Pessarien und Umschlägen, 5 ebenso der Aron (ἄρον) und die Schlangenwurzel (δραχόντων).

Helleborus (ἐλλέβορος). Nieswurz ist das berühmteste Arzeneimittel der griechischen materia medica, sowohl wegen der vielfältigen ihm zugeschriebenen Wirkungen als auch wegen seiner häufigen Anwendung; kein Wunder daher, wenn er eine so reichhaltige Litteratur hervorgerufen hat. 6 Die Alten kannten und unterschieden den weißen und schwarzen Helleborus. Wenn in den Hippokratischen Schriften der Ausdruck ἐλλέβορος ohne näheren Zusatz vorkommt, so ist wohl stets der weiße zu verstehen, da der schwarze stets durch die nähere Bestimmung μέλας (niger) bezeichnet ist. 7 In betreff der Frage, was der

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> de dieta II. 24: de affect. 48; de morbis II. 20, 22; de intern. affect. 39.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de superfoet. 20; de morb. mul. I. 101, 108.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de morb. III. 25.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Plin. h. nat. XX. 9 (39).

 $<sup>^{5}</sup>$  de vict. acut. 68; de morb. mul. I. 119, II. 29; de nat. mul. 8; de ulcer. 14.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Schultze, de helleboris veterum, Halae 1717; Hahnemann, de helleborismo veterum, Lipsiae 1813; Sonntag, de helleboro veterum, Jenae 1823; Tobias, de hellebori nigri indole et usu, Berolini 1820.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Vergl. de morb. mul. I. 100, wo beide neben einander vorkommen.

weiße Helleborus, das Veratrum album, der alten Ärzte sei, befinden wir uns leider wieder im Reiche der Vermutungen. Die Beschreibungen weichen so sehr von einander ab. daß man zu der Annahme verleitet wird, dieselben bezögen sich auf ganz verschiedene Pflanzen. Dioskorides, dem wir wohl mit der größten Sicherheit folgen dürften, beschreibt den weißen Nieswurz (ἐλλέβορος λευχός) als eine Pflanze von einer Hand Höhe mit Blättern, ähnlich denen des Wegerichs oder der wilden Beta, aber kürzer, dunkler und rötlich; der Stengel ist hohl und schält sich ab, wenn er trocken zu werden anfängt. Die Wurzeln sind zahlreich, dünn und gehen von einem kleinen, länglichen, zwiebelartigen Wurzelkopfe aus. Die Pflanze wächst in bergigen und rauhen Gegenden.1 Der beste kommt aus Cyrene, Galatien und Kappadozien. Dieselbe Beschreibung liefert auch Plinius.<sup>2</sup> Hiernach könnte man versucht sein, unseren weißen Germer (veratrum album L.) für den weißen Helleborus zu halten, aber die von beiden Schriftstellern, auch von Theophrast angegebene Höhe weicht zu sehr von der unserer Pflanze ab, als daß man beide für identisch halten könnte. Einige Botaniker wollen in dem weißen Helleborus Helleborus foetidus, L., andere, wie Sibthorp, Digitalis ferruginea finden. Die Hippokratischen Ärzte gebrauchten ihn als Vomitiv in den meisten Krankheiten, Hippokrates selbst gab ihn gegen Wahnsinn, bei schlimmeren Durchfällen und Hämorrhoiden.3

Um die heftige Wirkung des weißen Helleborus zu mildern, setzte er ihm Sesamoides (σησαμοεῖδες), von Dioskorides Helleborus magnus genannt, zu. Dieser beschreibt es als eine Pflanze, dem Senecio oder der Ruta ähnlich, mit langen Blättern, weißen Blüten und schlanken, aber unwirksamen Wurzeln. Die Samen sind denen des Sesam ähnlich. 4 Von dieser Beschreibung weicht Plinius etwas ab; er hält es dem Erigeron ähnlich. 5 Nach Vorschrift eines Hippokratischen Arztes wird es dem Veratrum zu einem Dritteil zugesetzt; 6 für sich allein in einer Gabe von anderthalb Drachmen in Oxymel gegeben, wirkt es gleichfalls brechenerregend. 7

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> mat. med. IV. 130.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> h. nat. XXV. 5 (21).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de morb. mul. I. 31, 83; de intern. affect. 8; de vict. acut. 56, 67.

<sup>4</sup> mat. med. IV. 32.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> h. nat. XXII. 25 (64).

<sup>6</sup> de veratri usu.

<sup>7</sup> de vict, acut. 66.

Der schwarze Nieswurz (ἐλλέβορος μέλας). Auch dieser hat vielfache Kontroverse unter den Naturforschern hervorgerufen, indes ist man darüber nicht mehr im Zweifel, daß das veratrum nigrum der Hippokratiker Helleborus orientalis Lamark oder officinalis Salisbury ist. Dioskorides und Plinius stimmen in der Beschreibung überein; sie nennen ihn auch ectomon, polyrrizon und melampodium von einem Ziegenhirten. welcher damit die Tochter des Proetus vom Wahnsinn geheilt haben soll. Dioskorides hielt ihn für ein sehr stark wirkendes Abführmittel, denn er gibt die Dosis auf eine Drachme oder drei Obolen an. Die Hippokratiker reichten fünf Obolen in süßem Wein<sup>1</sup> oder so viel man mit drei Fingern greifen konnte, auch setzten sie Scammonium oder Salz zu, selten diente er als Brechmittel. 2 Als Purgativ gaben sie ihn gegen Melancholie, Starrkrampf, bei Typhus und Pneunomie sowohl im Trank, als Klystier und in Suppositorien, ferner als Pulver zum Einstreuen in Geschwüre und Wunden nach dem Brennen und als Zusatz zu ätzenden Mitteln. So bildete er mit Sandarach, Kupferschlacke, Schwefel und Auripigment das φάρμαχον χαριχόν, das Karische Mittel.<sup>3</sup> Übrigens wandten sie große Sorgfalt und Vorsicht beim Gebrauche des Helleborus an, es existiert darüber eine eigene Schrift: περὶ ἐλλεβορίςμου, de veratri usu. Hippokrates selbst gibt ganz genaue Vorschriften und Verhaltungsmaßregeln für die Behandlung mit Helleborus. 4 Diese letzten selbst nannte man έλλεβορίζειν, 5 mit Helleborus heilen.

Die Ranunkel (βατράχων). Welche von den vielen in Griechenland wachsenden Arten das Hippokratische Mittel sei, kann nur vermutet werden, Sprengel hält R. cretic. und grandifl. dafür. Es wurden die Blätter, die Blumen und das Kraut innerlich und äußerlich angewandt, ebenso der Schwarzkümmel ( $\mu$ ελάνθων).

Die Kresse ( $\varkappa \dot{a}\rho \delta a\mu o\nu$ ) war als reinigendes Mittel sehr beliebt, auch mischte man sie unter die Kataplasmata und streute sie in Wunden.

<sup>1</sup> de intern, affect. 51.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> l. c. 46.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de intern. affect. 44, 55; de vict. acut. 53; de nat. mul. 29; de morb. mul. I. 108, 110; de morbis II. 34, III. 13; de morb. mul. I. 128; de ulcer. 11.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> aphorism. IV. 13-16; de vict. acut. 56.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de morb. mul. Π. 8.

<sup>6</sup> de nat. mul. 90; de superfoet. 23; de morb. mul. I. 101.

<sup>7</sup> de nat. mul. 88; de morb. III. 25; de morb. mul, I. 73; de ulcer. II.

In hohem Ansehen stand das Elaterium (ἐλατέριον). Die Alten verstanden darunter nicht das heutige extraktartige Mittel, sondern ein Satzmehl, faecula, aus Cucumis silvestris (σίχνος), welches man nach Dioskorides auf folgende Weise bereitete: Die Früchte wurden über einem Siebe zerdrückt und der Saft in einem untergestellten Becken gesammelt, mit einem Leinentuche bedeckt und in die Sonne gestellt. Nach wiederholtem Absetzenlassen und Abgießen brachte man den Bodensatz in einen Mörser und formte ihn zu Pastillen. Als das beste sah man das an, was weifs, leicht, bitter war und am Lichte aufflammte. Um dasselbe recht weiß und leicht zu machen, wurde es mit Amylum verfälscht. Zwei bis zehn Jahre alt eignete es sich am besten zu Purganzen; die volle Gabe betrug einen Obolus (0,65 g), die kleinste einen halben Obolus, für Kinder zwei Aerei (0.2 g), 1 Plinius weicht insofern von dieser Beschreibung ab, als er das Elaterium nur aus dem Samen bereiten läßt und es erst im dritten Jahre für gut zum Arzeneigebrauche hält.<sup>2</sup> Die Hippokratiker wenden es auch frisch an,<sup>3</sup> und zwar als Abführ- und Brechmittel; je nach dem Zwecke wird es entweder mit Salz und Senf oder bloß mit Wasser angerührt, aber auch mit Öl gegeben. Äußerlich wenden sie es zu Pessarien an, indem es mit Schaffett, um eine Feder gewickelt, eingeführt wird. Häufig auch benutzten sie das Innere der ganzen Frucht, die Wurzel und den Saft der Blätter von Cucumis silvestris.4

Scammonium (σχαμμώνια) wurde gern als Drasticum bei Schleimund Gallenkrankheiten gebraucht. Ob die Mutterpflanze Convolvulus Scammonia L., oder, wie Sprengel meint, Convolvulus farinosus, oder, nach Dierbach's Ansicht, Convolvulus sagittaefolius ist, wer mag es entscheiden? Die Beschreibung des Dioskorides kann auf den letzteren bezogen werden; es ist allerdings auffallend, daß derselbe eine so wichtige Eigentümlichkeit, das Winden des Stengels, sollte übersehen haben; noch auffallender aber wäre, wenn das Scammonium der Alten mit dem unserigen identisch wäre, die Gabe, in der es verordnet wurde. Dioskorides gibt eine Drachme oder vier Obolen mit Wasser oder Honigwasser, auch sollen schon zwei Obolen mit Sesam oder irgend einem

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> mat. med. IV. 134.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> h. nat. XX. 1.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de morb. III. 17.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> de morb. mul. I. 118; de nat. mul. 29, 28 de superfoet. 12, 21; de morb. mul. I. 100, 108.

anderen Samen ausreichen; will man aber eine kräftige Wirkung erzielen, so nehme man drei Obolen Scammoniumsaft, zwei Obolen schwarzen Nieswurz und eine Drachme Aloe.¹ Um es zu bereiten, machte man in der Wurzel selbst eine Höhlung, worin sich der Milchsaft ansammelte, oder die Wurzel wurde angeschnitten und in eine Grube geleitet, welche mit Nußblättern ausgelegt war, und dort der Saft aufgefangen. Er wurde an der Sonne getrocknet. Ein Zeichen für seine Güte war Durchsichtigkeit, Leichtigkeit und Porosität. Den besten lieferte Mysien; der syrische war vielfach mit Euphorbium und Mehl verfälscht. Die Hippokratiker gaben ihn bei Leberkrankheiten und äußerlich mit Frauenmilch.² Auch die Wurzel selbst fand Anwendung.³

Wolfsmilch (τοθόμμαλλος). Theophrast kennt drei Arten Wolfsmilch, beginnt aber gleich mit den sehr wenig Aufschluß gebenden Worten: strychni et tithymmalli sunt homonymi. Dioskorides zählt sieben Arten auf, denen er mehr oder minder die nämliche Wirkung zuschreibt. Am meisten scheint er τοθόμμαλλος ἄρρην χαραχίας (Euphorbium Characias) zu empfehlen, da er sich über ihn am weitläufigsten ausläfst. Der Saft wird zur Zeit der Weinlese aus den abgebrochenen Zweigen genommen und entweder für sich allein oder mit Erbsenmehl zu Pillen von Erbsengröße geformt und getrocknet oder er wird in Feigen aufgenommen, mit ihnen getrocknet und aufbewahrt. Dasselbe berichtet Plinius. Der Saft diente als Abführmittel. Hippokrates reichte gegen Wassersucht sieben Tropfen davon auf einer Feige dem Kranken vor dem Essen. Auch in Suppositorien wurde er mit Honig gebraucht. 7

Peplion (πέπλιον). Das πέπλις des Dioskorides, Euphorbia Peplis L., wurde wegen seiner purgierenden Eigenschaft gerühmt; Hippokrates selbst bemerkt von ihm, daß es nicht so stark wirke als Veratrum.8

Grana Cnidia (xóxzoι xνίδιοι) kommen ungemein häufig als gelindes Purgiermittel im Trank und Klystier, ebenso zu Gebärmuttereinspritzungen vor. Dioskorides gibt an, daß sie von einer Pflanze  $\vartheta \circ \mu \varepsilon \lambda \varepsilon i \alpha$  (welche

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> mat, med. IV. 51.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de intern. affect. 2, 31; de morb. mul. I. 12, 105, II. 11; de nat. mul. 29.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de intern. affect, 17.

<sup>4</sup> hist. pl. IX, 11,

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> mat. med. IV. 154.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> h. nat. XXVI. 8 (39).

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> de vict. acut. 69; de morb. mul. I. 100, 109; de intern. affect. 1; de nat. mul. 119.

<sup>8</sup> de vict. acut. 13; de intern. affect. 9, 11.

die Eubüer Apolinon wegen der Ähnlichkeit mit dem Lein nennen) mit schönen zahlreichen zarten Zweigen, weißen Blüten und grünen, nachher roten Beeren abstammen.<sup>1</sup> Es sind die Früchte irgend einer Daphneart, wahrscheinlich D. Gnidium oder Mezereum L.<sup>2</sup>

Aristolochia (ἀριστολοχία). Sie bildet ein im ganzen Altertum — besonders mit etwas sympathetischer Zugabe — und auch bei den Hippokratischen Ärzten sehr geschätztes Mittel gegen alle möglichen Übel, namentlich aber, wie dies der Name (die Geburt fördernd) schon andeutet, in Frauenkrankheiten. Das Pulver wird auch in Geschwüre gestreut. <sup>3</sup> Dioskorides zählt drei, Plinius vier Arten auf.

Schweinsbrod (zηκλάμινον, Cyclamen persicum). Die Pflanze galt als ein schweißstreibendes Mittel; man gebrauchte die Wurzel, Blätter und den Saft in Tränken und Pessarien. 4

Der Hollunder ( $\alpha z \tau \eta$ ) soll mehr auf den Stuhlgang als auf den Urin wirken; die Blätter, der Saft und die Früchte wurden innerlich und äußerlich fast in jeder Arzeneiform angewandt.  $^5$ 

Die Raute  $(\pi \acute{\eta} \gamma \alpha \nu \nu \nu$ , Ruta graveolens) steht dem Hollunder in Wirkung und Anwendung fast gleich. Plinius hält sie für ein Universalmittel: "in praecipuis autem medicamentis ruta est". Dieselbe spielte in dem Arzeneischatze der Alten eine viel größere Rolle als jetzt; Dioskorides kennt vier Arten: montana, silvestris, sativa und hortensis. Die beiden ersteren zieht er vor (diese werden jedenfalls die in Griechenland häufige R. graveolens ausmachen). Sie sollen sonst dieselbe Wirkung haben, dienen als Gegengifte und als Heilmittel in einer großen Zahl von Krankheiten.  $^6$ 

Leukoion (λευχόϊου). Nach der lateinischen Übersetzung "Viola alba" hat man diese Pflanze für Veilchen gehalten, aber mit Unrecht. Dioskorides sagt: Das Leukoion ist bekannt, unterscheidet sich aber durch die Blüten, welche entweder weiß, honiggelb, blau oder purpurfarben sind. Zum medizinischen Gebrauche empfiehlt er das gelbe. Ohne

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> mat. med. IV. 152.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de intern, affect, 1, 8; de morb, mul. I. 63, 119, 123, 120.

 $<sup>^3</sup>$  de nat, mul. II. 79; de morb. III. 23; de morb. mul. I. 100; de ulcer. 10.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> de superfoet. 23; de nat. mul. 29, 36.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de dieta II. 27; de nat. mul. 2, 29; de morb. mul. I. 104, II, 19,

<sup>6</sup> de dieta II. 26: de morb. mul. I. 72: de ulcer. 7.

Zweifel ist es die in Südeuropa einheimische Matthiola incana L. (Levkoje) oder der Cheiranthus Cheiri L. (Goldlack), und dürfte das λευχόϊον μέλας der Hippokratiker die dunkle purpurfarbene Varietät sein. Dierbach hält dieses letztere für Veilchen (Viola odorata) und gleichbedeutend mit τον, aber wohl ohne Berechtigung, denn in den Hippokratischen Schriften wird dieses τον unmittelbar neben dem λευχόϊον μέλας und λευχόϊον genannt. 1 Bei Dioskorides heißt das Veilchen τον πορφυροῦν (Viola purpurea). 2 Die Hippokratiker wenden den Samen und die Wurzel beider in Frauenkrankheiten an. 3

Pfeffer (πέπερι). Man kannte zu den Zeiten des Hippokrates zwei Arten Pfeffer, den langen und runden. Er selbst gab den Pfeffer ohne nähere Bezeichnung gegen Schmerzen in der Seite; andere Ärzte bezeichnen als den Pfeffer teils ausdrücklich das Pharmacum indicum oder bloss Indicum, teils auch den runden (στρογγύλον),5 und empfehlen ihn zur Beförderung des Auswurfes, bei Hysterie, ließen ihn auch äußerlich in Pessarien anwenden. Unter dem ersteren ist ohne Zweifel der lange Pfeffer (Piper longum) zu verstehen, denn an mehreren Stellen finden wir beide neben einander genannt: ἐνδιχοῦ φαρμάχου τοῦ τῶν δφθαλμῶν ὁ καλέεται, καὶ πέπερι τοῦ στρογγύλου τρία (indisches Augenmittel, wie sie es nennen, und runder Pfeffer drei Körner).6 Theophrast gibt gleichfalls diese beiden Arten an: den runden, einer Erbse ähnlich, welcher aus einer Hülle und Fleisch besteht, wie die Lorbeere, und den langen schwarzen, welcher Samen, dem Mohne ähnlich, einschließt. 7 Dioskorides unterscheidet drei Arten Pfeffer, scheint sie aber für die Früchte eines und desselben Baumes zu halten. Die Pflanze ist nach ihm ein Strauch (arbor sane brevis) Indiens, er trägt längliche schotenähnliche Früchte, welche den langen Pfeffer geben. Diese schließen aber etwas anderes, der Hirse ähnliches, ein, das unreif herbe ist und den weißen Pfeffer bildet, besonders zu Augenheilmitteln geeignet, ausgewachsen aber der rechte Pfeffer wird. Der schwarze ist für viele

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> de nat. mul. 29.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Dioscor. mat. med. III. 125, IV. 105.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de nat. mul. 29, 100, 101, 106; de morb. mul. I. 76.

<sup>4</sup> de vict. acut. 53.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de nat. mul. 29; de morb. mul. I. 56, 63, 119, II. 84; de morb. III. 25.

<sup>6</sup> de morb. mul. I. 119; siehe weiter unten de morb. mul. II. 84.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Theophr. hist. plant. IX. 20.

Zwecke besser und auch für den Magen zuträglicher als der weiße, weil er reif ist.  $^{1}$ 

Hieraus widerlegt sich also von selbst die so häufig aufgestellte Behauptung, daß die Griechen erst durch den Zug Alexander d. Gr. nach Indien mit diesem Lande in nähere Beziehungen gekommen wären, da wenigstens ein halbes Jahrhundert zwischen den Lebzeiten der Schriftsteller und jenem großen politischen Ereignisse liegt. Es ist vielmehr anzunehmen, daß die Hellenen schon viel früher in indirekter Verbindung mit den östlichen Ländern gestanden und deren Produkte durch persischen Zwischenhandel bezogen haben. Dies bezeugt auch die schon früher citierte Stelle eines Hippokratischen Schriftstellers über den Pfeffer: τοῦ ἐνδιχοῦ ὁ χαλέουσιν οἱ Πέρσαι πέπερι καὶ ἐν τούτῳ ἔνι στρογγύλον, ὁ καλέουσιν μυρτιδανόν, ² indisches Mittel, welches die Perser Pfeffer nennen und in dem ein rundes Korn sich befindet, welches sie Myrtidanon heißen.

In hohem Ansehen stehen auch die Aromata, so Kardamom ( $xa\rho\delta\acute{a}\mu\omega\mu\sigma_{5}$ ). In den echten Hippokratischen Schristen kommt es nicht vor, wird von den anderen Ärzten aber vielfach äußerlich und innerlich angewandt.

Schwertlilie (ἴρις), Kalmus (κάλαμος εὔωδης), <sup>4</sup> Cyperngras (κόπειρος); von letzterer Pflanze wird die Wurzel, der Same, auch die ganze Pflanze hauptsächlich äußerlich gebraucht. <sup>5</sup>

Die Narde (νάρδος) in Tränken und zum Räuchern.6

Lorbeer (δάφνη). Dieser dem Apollo geweihte Baum war den Alten seit der frühesten Zeit ein Gegenstand der größten Verehrung. Aus seinem Holze war dem Gotte zu Delphi ein Tempel gebaut, alle seine Teile genossen als wirksame Arzeneien eines hohen Rufes, hauptsächlich in Frauenkrankheiten als Adstringentien innerlich und in Mutterkränzen und Klystieren. Auch das aus ihm gewonnene Öl ließ man als wohltätige Salbe einreiben. Dieses wurde nach der Angabe des Dioskorides aus den reißen Beeren mit Wasser gekocht, zuerst aber drückten sie

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dioscor. mat. med. II. 145.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de morb. mul. II. 84.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de morb. mul. I. 52; de nat. mul. 29.

<sup>4</sup> de nat. mul. 29.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> l. c.; de morb, mul. I. 101.

<sup>6</sup> de nat. mul. 29.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> de nat. mul. 29, 3, 14; de morb. mul. I. 100; de superfoet. 19.

mit den Händen das in der äußeren Rinde enthaltene Öl aus und fingen es in Muscheln auf. Oft wurden andere Aromata, besonders Styrax und Myrrhe, zugemischt. Ein Zeichen der Güte und Frische war grüne Farbe und Bitterkeit. Zur Ölgewinnung eigneten sich am besten Laurus montana und latifolia.1 (Fortsetzung folgt.)

### B. Monatsbericht.

## Allgemeine Chemie.

Benzaldehyd. A. Pinner gelangte durch Kochen von Benzaldehyd mit Ammoniumacetatlösung am Rückflußkühler, wobei ununterbrochen Ammoniak entwich, zu einer sich in kleinen Prismen ausscheidenden Substanz, welche nach dem Erkalten der Masse so lange mit Alkohol ausgewaschen wurde, bis sie rein weiß geworden war. Die Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln in der Kälte fast unlöslich, in der Hitze sehr wenig löslich. Sie schmilzt bei 247°, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure und wird durch Wasser wieder daraus abgeschieden. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel C42H37N3O2, so dass ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung:

 $6 C_7 H_6 O + 3 N H_3 = C_{42} H_{37} N_3 O_2 + 4 H_2 O_2$ 

Pinner bezeichnet diese Verbindung als Benzalimid. Durch Acetylierung derselben gelangte er zum Monoacetylderivat C<sub>42</sub>Π<sub>36</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, welches farblose, bei 1780 schmelzende Krystalle bildet. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 1598.)

Dioxychinonderivate stellten R. Nietzki und Fr. Schmidt dar. Dianilidochinon. Dioxychinon wird von warmem Anilin zunächst unverändert gelöst, bei stärkerem Erhitzen nimmt die Flüssigkeit eine dunkel rotbraune Färbung an und schon bei geringer Abkühlung scheiden sich stahlblaue, glänzende Blättchen aus, welche durch Abwaschen mit Alkohol von anhaftendem Anilin befreit werden. Das Dianilidochinon hat die Zusammensetzung C6H2O2(NHC6H5)2 und ist identisch mit dem bereits vor längerer Zeit von A. W. Hofmann durch Einwirkung von Anilin auf Chinon dargestellten Chinondianilid.

Diamidohydrochinon, Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf fein zerteiltes Dioxychinon erhielten die Verfasser das Dioxim dieses Körpers, welches durch Reduktion mit saurer Zinnchlorürlösung leicht in das Diamidohydrochinon C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> übergeführt wurde. Versetzt man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich das Sulfat in schönen farblosen Nadeln aus.

Erwärmt man das salzsaure oder schwefelsaure Diamidohydrochinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so entsteht ein farbloser, in schönen, bei 225° schmelzenden Nadeln krystallisierender Körper, das Tetraacetylderivat C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>(NHC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 1653.)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dioscor, mat. med. I. 36.

Melitriose. So nennt C. Scheibler die im Baumwollsamen vorkommende Zuckerart, von der er bereits vor einiger Zeit den Beweis erbrachte, dafs sie mit der in den Produkten der Rübenzuckerfabrikation vorkommenden Melitose Berthelot's identisch ist und die Formel C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>16</sub> + 5H<sub>2</sub>O besitzt, also zu den sogenannten "Triosen" gehört. Es war nach dieser Zusammensetzung a priori anzunehmen, dass die Melitriose bei der Inversion in drei Monosen zerfallen müßte. Bei diesbezüglichen Versuchen, welche Scheibler nunmehr in Gemeinschaft mit H. Mittelmeier anstellte, fanden sie in der That, dass die Melitriose bei der Inversion durch Säuren in Galaktose. Dextrose und Lävulose zerfällt.

Dieser Prozefs kann nun entweder direkt verlaufen nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$
Melitriose

Advantage 

Advantage

oder er kann in zwei Phasen vor sich gehen, indem zunächst eine Spaltung in ein Mono- und ein Disaccharid und erst bei weiterer Einwirkung der invertierenden Säure auch letzteres in zwei einfache Glykosen zerfällt:

 $I. \ C_{18} H_{32} O_{16} + H_2 O = C_{12} H_{22} O_{11} + C_6 H_{12} O_6;$ II.  $C_{19}H_{29}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ .

Es ergab sich nun, dass bei vorsichtiger Inversion mit genügend verdünnter Säure der Prozess zunächst nach der Gleichung I verläuft. Es entsteht Lävulose und ein Disaccharid der Formel C12H22O11, welches dem Milchzucker sehr ähnlich ist. Es zerfällt bei der weiteren Inversion

nach Gleichung II in Galaktose und Dextrose.

E. O. von Lippmann hat bereits experimentell erwiesen, dass die Melitriose in den Rüben präexistiert. Scheibler vermutet, daß das Auftreten der Melitriose in den Rüben in Beziehung steht zu der Bildung des Samentriebes der Pflanze. Die Rübe treibt für gewöhnlich den Samenschößling erst im zweiten Jahre. Unter günstigen Umständen jedoch treibt sie schon im ersten Jahre Samenschößlinge, und dann werden geschofste und nicht geschofste Rüben von den Fabrikanten zusammen verarbeitet. Verfasser wird im kommenden Herbste geschofste und nicht geschofste Rüben derselben Gegenden getrennt untersuchen, um festzustellen, ob die erwähnte Beziehung vorhanden ist. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 1678.)

Über das Verhalten des Natriumthiosulfats gegen Säuren, insbesondere gegen Schwefelsäure und Salzsäure, berichtet W. Vaubel. Im allgemeinen nahm man bisher an, das das Natriumthiosulfat Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5aq. durch Säuren in der Weise zersetzt wird, das sich das der Säure entsprechende Natriumsalz bildet und die Thioschwefelsäure in Wasser, Schwefeldioxyd und Schwefel zerfällt:

$$H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S.$$

Die gelegentliche Beobachtung, dass sich bei der Behandlung mit einigen Säuren auch größere oder geringere Mengen von Schwefelwasserstoff bilden, veranlasste den Verfasser zur eingehenden Untersuchung des Verhaltens von Natriumthiosulfat gegen eine Reihe von

Säuren.

Mehrere Säuren, die sowohl in verdünnter als auch in konzentrierter Lösung mit ganz reinem, festem Natriumthiosulfat zusammengebracht wurden, gaben in der Kälte wie auch beim Erhitzen nur Schwefeldioxydentwickelung und Auscheidung von Schwefel. Es waren dies: Ameisensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Chlor-, Brom-, Jod- und Fluorwasserstoffsäure, Salpetersäure, schweflige Säure, Dithionsäure, verdünnte Schwefelsäure und Phosphorsäure.

Eine ganze Reihe anderer Säuren gab außer der Entwickelung von SO2 und der Ausscheidung von S noch größere oder geringere Mengen Schwefelwasserstoff. So verhielten sich: 1. Wässerige Blausäure gab beim Erhitzen mit dem festen Salz ziemlich starke Entwickelung von  $\rm H_2S$ . 2. Buttersäure entwickelt schwach  $\rm H_2S$ . 3. Oxalsäure gab beim Erhitzen geringe Mengen  $\rm H_2S$ . 4. Weinsäure Spuren. 5. Kieselfluorwasserstoffsäure in der Kälte schwach, beim Erhitzen etwas mehr  $\rm H_2S$ . 6. Kohlendioxyd beim Erhitzen Spuren. 7. Bei Anwendung einer Schwefelsäure von  $\rm 84,1~Proz.~(H_2SO_4)$  zeigen sich deutlich erkennbare Mengen von  $\rm H_2S$ , die mit der Könzentration der Schwefelsäure immer mehr zunehmen und bei ganz konz. Säure sehr stark auftreten.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Salzsäure auf das Natriumthiosulfat, welches besonders studiert wurde, konnte das Entstehen von Schwefelsäure beobachtet werden. — Die nach der bisher für richtig gehaltenen Umsetzungsgleichung berechnete Menge von Schwefel und Schwefeldioxyd konnte in keinem Falle nachgewiesen werden, vielmehr wurde von ersterem meistens mehr, von letzterem immer weniger, als berechnet, erhalten. — Aus allen diesen Versuchsergebnissen. sowie aus der Umsetzung, welche das Natriumthiosulfat durch Silberoxyd erleidet und die geradeauf in Natriumsulfat und Schwefelsilber erfolgt. ergibt sich, dass die Thioschwefelsäure zerfällt nach der Gleichung:

$$H_2S_2O_3 = H_2S + SO_3$$
.

Diese Produkte setzen sich dann, wenn sie nicht wie bei Zersetzung mit Silberoxyd an Basen gebunden werden, um nach den Gleichungen:

$$\begin{array}{l} {\rm H_2S + SO_3 = SO_2 + S + H_2O}, \\ {\rm 2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O}, \\ {\rm 3H_2S + SO_3 = 4S + 3H_2O}. \end{array}$$

Die Umsetzung des Natriumthiosulfats mit Silberoxyd erfolgt glatt und quantitativ:

 $Na_2S_2O_3 + Ag_2O = Ag_2S + Na_2SO_4$ 

wobei nachstehende Phasen anzunehmen sind:

$$\begin{array}{c} Na_2S_2O_3 + Ag_2O = Ag_2S_2O_3 + Na_2O, \\ Ag_2S_2O_3 = Ag_2S + SO_3, \\ Na_2O + SO_3 = Na_2SO_4. \end{array}$$

(Ber. d d. chem. Ges. 1889, p. 1686.)

Beiträge zur Kenntnis der Sulfite und Thiosulfate liefert A. Schwicker. Faßt man die schweflige Säure asymmetrisch konstituiert auf, entsprechend der Formel H,  $SO_2$ , OH, so sind isomere Doppelsalze mit Kalium und Natrium möglich:  $KSO_2$ , ONa und  $NaSO_2$ , OK. Das erstere Salz enthält das Kalium direkt an Schwefel gebunden, im zweiten Salze umgekehrt.

Sättigt man eine konzentrierte Lösung von Kaliumhydrosulfit  ${\rm HSO_3K}$  mit der entsprechenden Menge Natriumcarbonat, so scheiden sich aus der Lösung über Schwefelsäure im Exsiccator nach längerer Zeit gelbliche,

harte Krystalle der Zusammensetzung NaKS $O_3 + 2H_2O$  ab.

Aus einer konzentrierten Lösung von Natriumkaliumsulfit, erhalten durch genaues Neutralisieren von Natriumhydrosulfit  ${\rm HSO_3Na}$  mit äquivalenter Menge Kaliumcarbonat, scheiden sich über Schwefelsäure kleine, gelbliche, undeutliche Krystalle der Formel  ${\rm NaKSO_3} + {\rm H_2O}$  ab.

Bei der Einwirkung von Äthyljodid auf die Lösungen der Sulfite entsteht äthylsulfosaures Salz. Da es höchst wahrscheinlich ist, daß in der Äthylsulfosaure der Schwefel das Äthyl direkt gebunden enthält, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.SO<sub>2</sub>.OII, läfst sich annehmen, daß das durch Äthyl substituierte Metall dieselbe Stellung einnahm. Die asymmetrische Konstitution der Natriumkaliumsulfite vorausgesetzt, war zu erwarten, daß das Äthyl in dem einen Salze nur Natrium, im anderen nur Kalium ersetzen und entsprechend äthylsulfosaures Kalium bezw. äthylsulfosaures Natrium bilden werde:

 $Na \cdot SO_2OK + C_2H_5J = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot OK + NaJ,$  $K \cdot SO_2ONa + C_2H_5J = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot ONa + KJ.$ 

Das Äthyljodid wirkt in geschlossener Röhre bei 140° glatt auf Sulfitlösungen. Die Umsetzung verläuft im Sinne obiger Gleichungen, wenngleich Nebenreaktionen auftreten.

Es erschien ferner wahrscheinlich, daß diese Natriumkaliumsulfite sich in isomere Thiosulfate überführen lassen.

Das Salz NaKSO $_3+2II_2O$  wurde in Thiosulfat übergeführt, indem die Lösung bis zur dauernden gelblichen Färbung mit einer frisch bereiteten konzentrierten Lösung von Ammoniumpentasulfit versetzt wurde. Nach dem Fortkochen des Ammoniaks wurde die Lösung von der sich abzeichnenden kleinen Menge Schwefel abfiltriert und auf dem Wasserbade eingeengt. Aus der eingeengten Lösung schossen nach einigen Tagen größere, tafelförmige, wasserhelle Krystalle der Formel NaKS $_2O_3+2II_2O$  an. Dieses Natriumkaliumthiosulfat ist in Wasser sehr leicht löslich. Bei der Behandlung mit Äthylbromür wird Natrium ersetzt und man erhält Kaliumäthylthiosulfat KC $_2H_5S_2O_3$  als weißes, seideglänzendes Salz.

Das Natriumkaliumsulfit NaKSO $_3$  +  $H_2O$ , auf dieselbe Weise in Thiosulfat übergeführt, liefert ein isomeres Thiosulfat NaKS $_2O_3$  +  $2H_2O$  in kleinen tafelförmigen, farblosen Krystallen, welches bei der Behandlung mit Äthylbromür durch Ersetzung des Kaliums Natriumäthylthiosulfat NaC $_2H_5S_2O_3$  gibt. Die Konstitution des ersteren Thiosulfats ist:

 $SO_2 < \frac{OK}{SNa} + 2II_2O,$ 

die der zweiten:

 $SO_2 < \frac{ONa}{SK} + 2H_2O.$ 

(Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 1728.)

Öl von Cyperus esculentus. Die Wurzelknollen von Cyperus esculentus, die sogenannten Erdmandeln, enthalten neben Zucker auch eine beträchtliche Menge von fettem Öle, welches bisher noch nicht untersucht war. Es ist gelb, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und hat einen nicht unangenehmen, etwas an gebrannten Zucker erinnernden Geruch. Nach der Untersuchung von C. Hell und S. Twerdome doff besteht es im wesentlichen aus Ölsäureglycerid, dem noch Myristinsäureglycerid beigemengt ist. Das Auftreten von höheren Fettsäureglyceriden liefs sich nicht konstatieren. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 1742.)

Über "Pseudo-Ephedrin" berichten A. Ladenburg und C. Ölschlägel. Das Alkaloid Ephedrin wurde vor einigen Jahren von Nagai aus Ephedra vulgaris dargestellt, jedoch ist dasselbe bis jetzt noch fast unbekannt. Die Firma E. Merck hat nun aus derselben Gattung Ephedra einen zweiten Körper isoliert, den sie vorläufig Pseudo-Ephedrin nennt. Das Kraut der Pflanze wird mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Ammoniak versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das nach dem Abdestillieren des letzteren zurückbleibende Pseudo-Ephedrin wird in das salzsaure Salz verwandelt und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Ätheralkohol gereinigt. Das

Chlorhydrat bildet farblose, feine Nadeln, die in Wasser und Alkohol sehr

leicht löslich sind, und hat die Zusammensetzung C10H15NOHCl.

Durch Fällen des Chlorhydrats mit Kaliumcarbonat, Ausschütteln mit Ather und Verdunstenlassen desselben wird das freie Pseudo-Ephedrin in schönen, mefsbaren Krystallen erhalten, die bei 114° bis 115° schmelzen und einen schwachen, aber sehr angenehmen Geruch haben. In Äther und Alkohol ist die Base leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, etwas leichter in heifsem. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 1823.)

Betaïn und Cholin aus dem Samen von Vicia sativa. Nach der einschlägigen Untersuchung von Ritthausen sind im Samen der Wicke zwei krystallisierende, stickstoffreiche Körper, das Vicin und das Convicin, vorhanden, das erstere in ziemlich beträchtlicher, das zweite in sehr geringer Menge. Außer diesen Körpern lassen sich, wie E. Schulze mitteilt, auch Betain und Cholin aus den Wickensamen darstellen. Der Verfasser erhielt aus 20 kg Wickensamen 11 bis 12 g Betain und 3 bis 3,5 g Cholin. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 1827.)

Über die Monofluornaphtaline berichten A. Ekbom und Rob. Manzelius. Zur Darstellung wurde Naphtylamin - und zwar sowohl die a- wie die \$\beta\$-Verbindung - in einer Platinschale in starker Flusssäure gelöst. Zu dieser Lösung wurde dann eine mehr als genügende Menge Kaliumnitrit, in wenig Wasser gelöst, allmählich zugesetzt. Unter lebhafter Gasentwickelung geht dann die Bildung von Fluornaphtalin vor sich. Nach Neutralisieren mit Natriumcarbonat und nachheriger Behandlung mit Natronlauge, um Naphtole zu entfernen, wird mit Wasserdämpfen destilliert.

α-Monofluornaphtalin, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>Fl, ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 2120 siedet. Sie ist unlöslich in Wasser,

leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig. β-Monofluornaphtalin, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>Fl, krystalliert aus Alkohol in farblosen, glänzenden Blättern, schmilzt bei 590 und siedet bei 212,50. Gegen Lösungsmittel verhält es sich wie erstere Verbindung. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 1846.)

Fluorverbindungen des Vanadiums. E. Petersen stellte eine Anzahl von Fluorverbindungen des Vanadiums dar, von denen einige

erwähnt werden mögen.

Vanadinsesquifluorid, V<sub>2</sub>Fl<sub>6</sub>, 6H<sub>2</sub>O. Durch Auflösen von Vanadinsesquioxyd in Flusssäure erhält man eine dunkelgrüne Flüssigkeit. Dieselbe gibt auf dem Wasserbade eingeengt beim Erkalten eine Kruste von Krystallen der Formel V<sub>2</sub>Fl<sub>6</sub> + 6aq., welche an der Luft schnell verwittern.

Kalium-Vanadinses quifluorid, 4KFl,  $V_2Fl_6 + 2H_2O$ , scheidet sich auf Zusatz der Lösung des Sesquifluorids zu einer konzentrierten

Lösung von Fluorkalium als grünes Krystallpulver ab.

Ammonium-Vanadinsesquifluorid, 6NH4Fl, V2Fl6, wird auf dieselbe Weise aus einer konzentrierten Fluorammoniumlösung als schön grüner, krystallinischer Niederschlag gefällt, der unter dem Mikroskop

deutlich Oktaëder zeigt.

Außerdem stellte Verfasser noch die Ammoniumsalze 4NH<sub>4</sub>Fl, V<sub>2</sub>Fl<sub>6</sub>  $+2H_2O$  und  $2NH_4Fl$ ,  $V_2Fl_6+4H_2O$  dar, indem genau abgewogene, äquivalente Mengen von Fluorammonium und Vanadinsesquifluorid zusammengegeben und auf dem Wasserbade eingeengt wurden. Ersteres bildet ziemlich große, smaragdgrüne Krystalle, letzteres dunkelgrüne Lamellen.

Natrium-Vanadinsesquifluorid, 5NaFl,  $V_2$ Fl<sub>6</sub>+ $H_2$ O, wird als grünes Krystallmehl gefällt auf Zusatz von überschüssigem  $V_2$ Fl<sub>6</sub> zu

Fluornatriumlösung. (Journ. f. prakt. Chemie, 1889, Bd. 40, p. 44.)

Konstitution der Chinaalkaloide. Seine Studien über die Konstitution der Chinaalkaloide fortsetzend, bespricht Zd. H. Skraup in Gemeinschaft mit J. Würst die Oxydation von Chinidin, Cinchonidin, Chinicin und Cinchonicin. Aus den bis jetzt gemachten Erfahrungen ergibt sich, daß nicht nur die vier natürlichen Chinaalkaloide Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin, sondern auch ihre amorphen Umlagerungsprodukte Chinicin und Cinchonicin in ihrer Konstitution so ähnlich sind, daß die Untersuchung ihrer Spaltungsprodukte keine anderen Differenzen aufdecken konnte, als solche schon aus der empirischen Formel hervorgehen.

Alle sechs Basen enthalten einen und denselben Rest, der bei der Oxydation als Cincholoipon, CoH17NO2, abge-

spalten wird.

Chinin, Chinidin und Chinicin sind aller Wahrscheinlichkeit nach strukturidentisch und stereochemisch isomer, ebenso Cinchonin, Cinchonidin und Cinchonicin. (Monatsh. f. Chemie 1889, p. 220.)

Halogenquecksilbersäuren. Die Halogenwasserstoffsäuren von Metallen bilden ein noch wenig erforschtes Gebiet, zumal ist über die Zusammensetzung der Wasserstoffquecksilberhalogene, die jetzt G. Neumann studiert hat, nichts Sicheres bekannt.

Man erhält die krystallisierten Halogenquecksilbersäuren verhältnismäßig schnell, wenn man Halogenwasserstoffsäuren mit den entsprechenden Quecksilberhalogenen bei gewöhnlicher Temperatur sättigt und diese Lösungen im Exsiccator über Schwefelsäure und gebranntem Kalk der Winterkälte aussetzt. Die Säuren zersetzen sich jedoch sehr leicht in der Wärme und durch Feuchtigkeit. Zur Darstellung diente eine Temperatur von 00 bis -40.

Chloroqueksilbersäure, HgCl<sub>2</sub>, HCl, bildet lange, durchsichtige, farblose Nadeln. Eine bei -12° dargestellte Verbindung gab Zahlen der

Formel HgCl<sub>2</sub>, 2 HCl.

Bromoguecksilbersäure, HgBr2, HBr, ganz analog der vorigen. Die bei -120 dargestellte Verbindung entsprach der analogen Chloroquecksilbersäure.

Jodoquecksilbersäure, HgJ2, HJ, bildet gelbe Nadeln, welche

sich leicht zersetzen und dann rot werden.

Den drei Säuren der allgemeinen Formel HgX3H entsprechen eine Reihe von bekannten Salzen, so z. B. Kaliumquecksilberchlorid, KCl, HgCl2 +aq., Rubidiumquecksilberchlorid, RbCl,  $\rm HgCl_2$ , Ammoniumquecksilberchlorid, NH<sub>4</sub>Cl, HgCl<sub>2</sub>, Kaliumquecksilberbromid, KBr, HgBr<sub>2</sub>, Kaliumquecksilberbromid, quecksilberjodid, KJ, HgJ2, ferner Calciumquecksilberchlorid, CaCl2, 2 HgCl2 + 6 aq., Strontiumquecksilberchlorid, SrCl<sub>2</sub>, 2 HgCl<sub>2</sub> + 2 aq., Baryumquecksilberchlorid, BaCl<sub>2</sub>, 2 HgCl<sub>2</sub> + 2 aq., etc. (Monatsh. f. Chemie 1889, p. 236.)

Zur Kenntnis einiger nicht trocknender Öle bringen K. Hazura

und A. Grüßner verschiedene Beiträge.

Erdnufsöl sollte nach den bisherigen Untersuchungen ein Gemenge der Glyceride der Arachinsäure, C20H40O2, und der Hypogäasäure, C16H30O2, sein. Nach den Verfassern bestehen die ungesättigten Fettsäuren des Erdnufsöles aus Linolsäure, C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>, Ölsäure, C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>,

und wahrscheinlich auch Hypogäasäure.

Mandelöl und Sesamöl. Da das Mandelöl die Jodzahl 100, das Sesamöl 108 hat, so können die flüssigen Fettsäuren dieser beiden nicht aus Ölsäure allein bestehen. Verfasser stellen fest, daß Mandelöl und Sesamöl neben dem Glycerid der Olsäure noch das Glycerid der Linolsäure in ziemlich bedeutender Menge enthalten. Daraus folgt auch, daß die Annahme unrichtig ist, daß man aus dem Mandelöl die reinste Olsäure herstellen könne.

In allen bisher untersuchten nicht trocknenden Ölen haben die Verfasser neben Ölsäure stets auch Linolsäure gefunden. (Monatsh. f. Chemie 1889, p. 242.)

Eine neue Reaktion auf Eiweifskörper fand C. Reichl. Zur Ausführung derselben gehören mäßig konzentrierte Schwefelsäure (1 Teil Säure, 1 Teil Wasser), eine verdünnte alkoholische Lösung von Benz-

aldehvd und eine wässerige Lösung von Ferrisulfat.

Setzt man zu einem Eiweifskörper 2 bis 3 Tropfen der alkoholischen Benzaldehydlösung, reichlich Schwefelsäure der angegebenen Stärke und einen Tropfen Ferrisulfatlösung, so tritt entweder nach einigem Stehen eine dunkelblaue Färbung ein, oder sofort, wenn erwärmt wird. — Prüft man Eiweifslösung mit einer wässerigen Lösung von Salicylaldehyd, mit halbkonzentrierter Schwefelsäure und Eisenvitriollösung und erwärmt, so erscheint nach kurzer Zeit die anfangs farblose Flüssigkeit tiefblau gefärbt.

Ähnlich färbt auch unter denselben Bedingungen Benzoylchlorid.

(Monatsh. f. Chemie 1889, p. 317.)

Amide der Kohlensäure. Mit diesem generellen Namen bezeichnet F. Emich eine Anzahl Körper, welche direkt oder indirekt aus Kohlendioxyd und Ammoniak unter Wasseraustritt entstehen, beim Erhitzen aber leicht Wasser aufnehmen und glatt in Kohlensäure und Ammoniak zerfallen.

Verfasser hat bei weiterem Studium derselben noch folgende den-

selben gemeinsame Reaktionen aufgefunden:

- Alle Amide der Kohlensäure bilden beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd Cyanat; in einigen Fällen erfolgt diese Umwandlung schon durch die Einwirkung alkoholischer Kalilauge von 100°, so bei Carbaminsäure, Harnstoff, Cyanamid, Guanidin, Biuret, Dicyandiamidin, Biguanid, Dicyandiamid, Amidodicyansäure.
- 2. Alle Amide der Kohlensäure liefern dementsprechend beim Glühen mit Ätzkalk Cyamid. Auch viele Abkömmlinge derselben, wie Phenylharnstoff, Athylbiguanid, Parabansäure, Harnsäure etc., zeigen ein ähnliches Verhalten.
- 3. Die Amide der Kohlensäure verkohlen beim Erhitzen nicht, sondern geben als Hauptprodukte neben Kohlendioxyd und Ammoniak nur Cyansäure und Mellon.

Die Entstehung von Cyanat und Cyamid beim Erhitzen der Kohlensäureamide mit Kali bezw. Kalk erklärt das Stickstoffdefizit bei den Analysen des Guanidins und Biguanids nach der Methode von Will-Varrentrapp. (Monatsh. f. Chemie 1889, p. 321.)

Über die Zusammensetzung der festen Fette des Tier- und Pflanzenreiches berichten R. Benedikt und K. Hazura. Aus den Arbeiten Hazura's, deren auch im Archiv mehrfach gedacht worden ist (siehe oben), hat sich ergeben, dass derselbe bisher kein vegetabilisches Öl auffinden konnte, welches nicht größere oder geringere Mengen Linolsäure enthielt. Es lag deshalb der Gedanke nahe, auch die festen Fette auf einen Gehalt an Linolsäure zu prüfen. Die Untersuchung, welche sich auf Palmöl, Kakaobutter, Rindertalg und Schweinefett erstreckte, ergab, dass die vegetabilischen festen Fette Linolsäure enthalten, während in denen der Landsäugetiere neben Ölsäure keine andere flüssige Fettsäure vorkommt.

Man verwendet deshalb zur Darstellung reiner Olsäure am besten Rindertalg oder Schweinefett. (Monatsh. f. Chemie 1889, p. 353.) C. J.

# Nahrungs- und Genussmittel, Gesundheitspflege.

Wasser. H. Fleck will bei der Beurteilung von Trinkwasser statt vom Gesichtspunkte der Gesundheitsschädlichkeit von dem der Reinheit ausgegangen wissen. Für reines Trinkwasser stellt er folgende Forderungen:

1. Es soll klar, farblos und geruchlos sein. Der sich etwa abscheidende Bodensatz muß arm an Mikroorganismen sein.

2. Ein reines Trinkwasser muß einen farblosen Abdampfrückstand liefern. Selbst wenn die Färbung von Eisen und Manganverbindungen herrührt, ist das Wasser als unrein zu betrachten.

3. Es darf sich beim Aufbewahren im geschlossenen Gefäß nach 8 Tagen nicht trüben und nicht braune oder grüne Organismen

zeigen.

4. Es soll zur Oxydation pro Liter nicht mehr als 2 mg Sauer-

stoff verbrauchen.

- Es soll nicht mehr als <sup>1</sup>/<sub>10</sub> mg Ammoniak im Liter enthalten und sich, mit alkalischer Silberlösung gekocht, nicht trüben.
- 6. Es soll nicht mehr als 20 mg Chlor und 10 mg Salpetersäure enthalten, wenn gleichzeitig der Gehalt an Ammoniak und organischer Substanz die obige Grenze überschreitet.

7. Es darf keine Spur salpetrige Säure enthalten.

8. Es darf keine Phosphorsäure enthalten.

9. Es soll nicht mehr als 30 deutsche Härtegrade haben.

(Durch Vierteljahrsschr. ü. d. F. a. d. G. d. Chemie d. Nahrungs- u. Genufsm., Jahrg. III, Heft 3.)

Nach E. Chr. Hansen dürfen für die Beurteilung von Wasser als Brauwasser nicht die üblichen bakteriologischen Methoden angewandt werden, weil es sich hier hauptsächlich darum handelt, wie sich die im Wasser vorhandenen Bakterien gegen Bier und Würze verhalten. Hansen hat gefunden, dass von diesen Bakterien nur wenige in der Würze und gar keine im Bier zu wachsen vermögen. (Durch Vierteljahrsschr. ü. d. F. a. d. G. d. Chemie d. Nahrungs- u. Genußm, Jahrg. III, Heft 3.)

Nach H. Vogel sind die häufigsten Ursachen von Milchfehlern: 1. Fremde Organismen als Träger bestimmter Krankheiten aus dem Organismus der Tiere selbst stammend; 2. das Hineingelangen fremder Organismen resp. Bakterien in die Milch während des Melkens oder nach demselben. Um zu erkennen, ob eine Milch krank sei, hat man bis jetzt drei Methoden: 1. die gewöhnliche Gärprobe, 2. die Diethelm'sche Labgärprobe, 3. die Schaffer'sche Kaseinprobe. Wird der Fehler durch Bakterien verursacht, so geben die Gärprobe und die Labgärprobe den besten Aufschlufs; ist dagegen die Milch in ihren Bestandteilen abnorm, so ist dies am besten durch die Kaseinprobe erkennbar. (Durch Vierteljahrsschr. ü. d. F. a. d. G. d. Chemie d. Nahrungsu. Genussm., Jahrg. III, Heft 3.)

Butter. L. F. Nilson gibt die von ihm angewandte, in Schweden von der Regierung vorgeschriebene Methode zur Bestimmung der im Buttersette vorhandenen flüchtigen Säuren an: Die klare Atherlösung des Butterfettes, welche die Milch von jedem Versuchstiere nach Behandlung mit Kalilauge und Ather zur Bestimmung ihres Fettgehaltes nach Soxhlet gibt, wird von Ather durch gelindes Erwärmen befreit und der Rückstand bei 1000 im Trockenschranke eine halbe Stunde getrocknet. Hiervon werden genau 2,5 g in einen Kolben von böhmischem Glase und 200 ccm Inhalt gegeben und mit 5 ccm alkoholischer Kalilauge, bereitet aus 20 g reinstem Kalihydrat und 100 ccm 70 proz. Alkohols, verseift, indem der Kolben

über der kleinen Flamme eines Rundbrenners erhitzt wird, wobei zugleich der größte Teil des Alkohols entweicht. Der letzte Rest des Alkohols wird dadurch verjagt, dass man den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen, durch den zwei Glasröhren gehen, verschließt, ihn in einem Becherglase mit siedendem Wasser erhitzt und nun mittels einer Wasserstrahlpumpe einen Luftstrom durchsaugt. Diese gänzlich von Alkohol befreite Butterseife wird in 50 ccm Wasser gelöst und mit einigen Bimssteinstücken und 20 ccm Phosphorsäure vom spez. Gewicht 1,125 versetzt. Der Kolben wird nunmehr mit einem Liebig'schen Kühler verbunden, und zwar derartig, daß das mit dem Kolben im stumpfen Winkel verbundene Ende 20 cm, das im Kühler befindliche Glasrohr 70 cm, das ausmündende Ende 10 cm Länge beträgt und eine Weite von 10 mm besitzt. Der Kolben wird so erhitzt, dass in jeder Minute 1 ccm überdestilliert, welches Destillat in einem Masscylinder gesammelt wird, bis es 50 ccm beträgt. Dieses Destillat wird durch ein Filter von 50 mm Durchmesser filtriert, welches mit Wasser nachgespült wird, bis das Filtrat 100 ccm beträgt. Dieses wird nach Zusatz von Phenolphthaleïnlösung mit ½10 Normalkalilösung, welche auf ½10 Normalschwefelsäure eingestellt ist, titriert. In der dabei verbrauchten in Kubikcentimeter angegebenen Alkaliquantität hat man einen Ausdruck für den Gehalt des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren. (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1889, Heft 2.)

Bakteriologisches. Justyn Karlinski hat Versuche angestellt über das Verhalten pathogener Bakterien, Typhus-, Cholera- und Milz-brandbakterien im Trinkwasser, wozu er Innsbruck-Wiltener Leitungswasser, sowie Brunnenwasser des pathologisch-anatomischen Instituts in Innsbruck verwendete. Verfasser zeigt zunächst, daß sich die vorhandenen Wasserbakterien in dem Wasser von durchschnittlich 8°C. beim Stehen konstant, wenn auch langsam, vermehren. Er zeigt dann, daß die zur Untersuchung verwendeten pathogenen Pilze im Wasser von 8° weder sich vermehren, noch überhaupt zu leben im Stande sind. Bei Anwendung großer Mengen von Typhusbazillen, wo die zur Infektion benutzte Anzahl von Keimen 36 000 betrug, vermochten dieselben sich dennoch 6 Tage zu halten, während die Koch'schen Vibrionen, die in großer Anzahl eingeführt wurden, ein einziges Mal 72 Stunden und sporenfreier Milzbrand sich selten auch nur für so lange Zeit halten konnte. Das Absterben der Keime scheint einerseits in den ungünstigen Temperaturverhältnissen und andererseits in der raschen Vermehrung der Wasserbakterien seine Ursache zu haben. Die absterbenden pathogenen Mikroorganismen bildeten einen günstigen Moment für die Vermehrungsgeschwindigkeit der Wasserbakterien. Zur Beantwortung der Frage, ob eine Infektion durch Trinkwasser entstehen könnte, dürfte man überhaupt nur mit natürlichen und nicht mit künstlichen Verhältnissen rechnen. Hierzu kommt noch, dass durch den Einfluss organischer Abfallstoffe die Vermehrungsgeschwindigkeit der Wasserbakterien erhöht wird, wodurch dann die Entwickelung pathogener Keime unterdrückt wird. Verfasser schreibt von den angeblichen Typhusbazillenentdeckungen in Flusswasser und Brunnenwasser viele der Voreingenommenheit der Forscher und der ungenügenden Differenzierung der gefundenen typhusähnlichen Kolonien zu. (Archiv f. Hygiene 9, Heft 2.)

### Physiologische Chemie.

Studien über den Stoffwechsel der Bierhefe. Von Dr. Ladislaus von Udránszky. I. Beiträge zur Kenntnis der Bildung des Glycerins bei der alkoholischen Gärung. Obgleich man besonders in letzter Zeit, in der Erkenntnis der Gärungsprozesse und Fermentationen weit vorgeschritten ist, so sind wir doch nur bei wenigen Gärungsvorgängen imstande, anzugeben, welche von den in der Gärflüssigkeit enthaltenen Stoffen als Spaltungsprodukte des Gärsubstrats oder als spezifische Stoffwechselprodukte der Mikroorganismen von einander zu unterscheiden sind. In den allermeisten Fällen ist es sehr schwer, die Bildung der Gärungsprodukte von dem eigentlichen Stoffwechsel der die Gärung bedingenden Lebewesen, oder noch mehr, den Stoffwechsel des betreffenden Mikroorganismns von seiner sonstigen physiologischen Thätigkeit streng zu trennen, denn die Veränderungen, welche mit dem gärungserregenden Mikroorganismus vor sich gehen, sobald derselbe das eben in der Gärung liegende Optimum seiner Lebensbedingungen nicht mehr geniefst, machen das genaue Studium des Stoffwechsels der Gärungserreger ungemein schwer.

Pasteur hat s. Z. in seinen Arbeiten über die alkoholische Gärung nachgewiesen, dass der Zucker nicht quantitativ in Kohlensäure und Alkohol zerfällt, sondern dass neben diesen Stoffen auch noch sekundäre Gärungsprodukte, wie hauptsächlich Glycerin und Bernsteinsäure, entstehen, und zwar im Durchschnitt etwa 2,5 bis 3,6 Proz. Glycerin und 0,4 bis 0,7 Proz. Bernsteinsäure vom Gewicht des vergorenen Zuckers. Pasteur bringt demnach die Bildung des Glycerins und der Bernsteinsäure in keinen engeren Zusammenhang mit der Hefezelle, wie die Bildung von Kohlensäure und Alkohol, ist vielmehr der Meinung, dass Glycerin und Bernsteinsäure nicht aus der Hefesubstanz, sondern aus dem Zucker entstehen. Pasteur sieht auch in der experimentellen Erfahrung, daß selbst bei Verwendung ganz geringer Hefemengen zur Gärung stets mehrere Prozente des verbrauchten Zuckers in Form von Glycerin und Bernsteinsäure wiedergefunden werden können, einen weiteren Beweis dafür, daß die Hefezelle bei der Bildung dieser Substanzen nicht anders beteiligt ist, wie bei der Bildung von Kohlensäure und Alkohol. Die für die Hefezelle charakteristische Thätigkeit bestehe demnach in der Bildung von Kohlensäure, Alkohol, Glycerin und Bernsteinsäure. Kann sich die Hefe keinen Zucker verschaffen, so führt sie diese physiologische Thätigkeit auf Kosten ihrer eigenen Substanz weiter, wenn ihr die nötige Temperatur und der nötige Wassergehalt nicht fehlt. Es sind also nach Pasteur's Ansicht Glycerin und Bernsteinsäure ebenso Gärungsprodukte, d. h. ebenso durch eine infolge der physiologischen Thätigkeit der Hefe bedingte Spaltung entstanden, wie der Alkohol und die Kohlensäure. Doch sprechen manche Erfahrungen eher dafür, daß die Bildung von Glycerin und Bernsteinsäure vielleicht doch auch in den Kreis der bei dem Stoffwechsel der Hefezelle selbst verlaufenden Prozesse mit hingehört. Verfasser ist nun durch eine Reihe von Versuchen, bei welchen der Hefe zu ihrer Ernährung kein Zucker zur Verfügung gestellt war, bei denen sie überhaupt frei war von löslichen Stoffen, die ihr an und für sich die Assimilation von Kohlenstoff möglich gemacht hätten, zu dem Resultate gelangt, dass das neu gebildete Glycerin nur aus der Substanz der Hefe entstanden sein konnte. Es musste demnach entweder durch den Stoffwechsel der Hefe gebildet werden oder aus Prozessen hervorgegangen sein, die mit dem Zerfall von Hefezellen verknüpft sind. Wenn die Hefe auf Kosten ihrer Substanz Zucker gebildet und diesen dann in Kohlensäure, Alkohol, Glycerin und Bernsteinsäure gespalten hätte, so wurde, nach Ansicht des Verfassers, eine reichlichere Entwickelung von Kohlensäure bei den Versuchen zu bemerken gewesen sein. Da dies aber nicht der Fall war, so dürfte an eine Selbstvergärung nicht zu denken sein; es geht vielmehr aus den Versuchen deutlich hervor, dafs die Bildung von Glycerin mit der alkoholischen Gärung

nicht notwendig zusammenhängt, da eine Glycerin-Produktion auch dann stattfindet, wenn die Möglichkeit einer alkoholischen Gärung ausgeschlossen ist. Die Bildung von Glycerin steht vielmehr in naher Beziehung zu dem Stoff-

umsatze in der Hefezelle.

Je länger die Ilefe mit irgend einer Flüssigkeit in Berührung bleibt, um so mehr Glycerin kann sie im ganzen an sie abgeben und kann dann um so mehr Glycerin in der Flüssigkeit vorgefunden werden, wenn dieses vor weiteren Zersetzungen, vor Fäulnis geschützt wird. Weitere Versuche zeigten, dafs beim Absterben der Hefezellen Glycerin freigemacht wird, während eine Bildung von Kohlensäure dabei nicht stattfindet. (Zeitschr. f. physiol. Chemie XIII, 6.)

Über das Vorkommen von Diaminen, sogenannten Ptomaïnen, bei Cystinurie. Von L. von Udránszky und E. Baumann. Verfasser hatten Gelegenheit, den Harn eines Patienten, welcher an Cystinurie litt, längere Zeit hindurch zu untersuchen, wobei sie ausschließlich das Vorkommen von Diaminen im Harn bei dieser Krankheit zum Gegenstande ihrer Forschungen machten. Bekanntlich gehören die Diamine zu den von L. Brieger entdeckten und rein dargestellten Ptomainen, welche er mit den Namen Cadaverin und Putrescin belegt hat. Das Cadaverin, C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, ist mit Pentametylendiamin, das Putrescin, C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, mit Tetramethylendiamin identisch. Verfasser haben diese Körper aus dem Harne des genannten Patienten wiederholt dargestellt und zur Isolierung derselben sie in die Benzoylverbindungen übergeführt, welche durch Unlöslichkeit in Wasser und große Beständigkeit ausgezeichnet sind. Aus einem Gemenge mehrerer Diamine können die Benzovlyerbindungen der einzelnen Basen durch ihre Löslichkeitsunterschiede in Äther und Weingeist fast ohne Verluste getrennt werden. Verfasser geben in ihrer interessanten Abhandlung Aufschlufs über die Darstellung der Benzoylverbindungen der Diamine aus dem Cystinharn, über diejenige von Cadaverin und Putrescin, fügen sehr beachtenswerte Mitteilungen über die quantitative Bestimmung der Diamine in wässeriger Lösung und im Harne und über die Verhältnisse der Diaminausscheidung im Harne bei Cystinurie sowie das Vorkommen von "Ptomainen" in normalem und pathologischem Harn hinzu; sie stellen durch ausführliche Versuche fest, daß der Ort der Entstehung der Diamine im Organismus, ohne Zweifel durch Mikro-Organismen verursacht, der Darm ist, verbreiten sich über die Darmfäulnis bei Cystinurie und über die Bedingungen der Diaminbildung. Von besonderem Interesse ist der durch die Untersuchungen der Verfasser gebrachte Nachweis, wenn die Diaminbildung, wie es durchaus wahrscheinlich ist, im Darm der Cystinpatienten durch spezifische Mikro-Organismen bedingt ist, dass bestimmte Bakterien, wenn sie einmal in den Darm gelangt sind, dort lange Zeit - ein Jahr und länger sich mit den besonderen Eigentümlichkeiten ihres Stoffwechsels erhalten können. Bekanntlich ist von denjenigen pathogenen Bakterien, welche in dem Darm ihre dem Organismus verderbliche Ansiedelung bewirken, das Gegenteil bekannt, denn die die Cholera, den Typhus etc. in den Darm des Menschen einführenden Bakterien verschwinden aus demselben, wenn die Krankheit überstanden wird, in kurzer Zeit wieder vollständig.

Sowohl das Cadaverin wie das Putrescin besitzen, nach den Beobachtungen von Scheuerlen, Fehleisen, Gravitz und Brieger, Entzündungen und Nekrose erregende Eigenschaften. Brieger hat einen wesentlichen Teil der Erscheinungen, welche bei Cholera auftreten, und zwar nicht blos die lokalen Darmreizungen, sondern auch andere prägnante Symptome dieser Erkrankung, wie die Muskelkrämpfe und die Algidität, auf die Diamine zurückgeführt, wobei er es allerdings dahingestellt sein

läfst, inwieweit andere "Toxine" bei diesen Wirkungen beteiligt sind. Verfasser konstatieren, daß bei ihren Cystinpatienten die Entleerungen stets breiartig waren, aber niemals bestimmte Anzeichen irgend einer Art von chronischer Darmreizung auftrat. Wenn daher wirklich ein ursächlicher Zusammenhang der Diamine mit dem Krankheitsbilde der Cholera besteht, so sei anzunehmen, daß die Diamine in dem Darm von Cholerakranken in noch viel größerer Menge als bei Cystinurie auftreten. Ferner könne ein wesentlicher Unterschied dadurch bedingt werden, daß in dem vorliegenden Falle die Diamine im Darm in Form von Salzen sich vorfanden, während der Geruch der Cholera-Entleerung darauf hinweist, daß in diesem Falle die freien Basen auftreten, welche stark ätzend wirken. Diese Frage kann erst dann beantwortet werden, nachdem festgestellt ist, wie groß die Menge der Diamine in den Cholera-stühlen ist und welche Dosen dieser Stoffe beim Menschen Vergiftungserscheinungen hervorrufen können.

Die Untersuchungen der Verfasser führen zu einer völligen Änderung der Auffassung der Cystinurie, geben aber noch keinen Aufschluß darüber, in welcher Weise dieselbe mit den Mikro-Organismen, welche als Ursache der Diaminbildung anzusehen sind, zusammenhängt. Soviel steht fest, daß im Darm, wo die Diaminbildung stattfindet, Cystin sich nicht vorfindet, eine gleichzeitige Produktion beider demnach nicht stattfindet.

(Zeitschr. f. physiol. Chemie XIII, 6.)

### Therapeutische Notizen.

Zur Frage von der Resorption des Quecksilbers im tierischen Organismus. Von Dr. Pinner in Zittau i. S. Das Quecksilber ist bekanntlich von großem therapeutischen Werte bei denjenigen entzündlichen Produkten, welche unter dem Einfluss des syphilitischen Virus im menschlichen Körper gebildet werden, indem es eine bisher wenig ergründete Wirkung auf die Rückbildung dieser syphilitischen Erscheinungen ausübt. Es sind daher viele Forscher andauernd bemüht, die bis jetzt noch unergründete Frage zu beantworten: auf welche Weise das in der "grauen Salbe" enthaltene und durch die Einreibung von der Haut aufgenommene Quecksilber in den Blutkreislauf gelange. - Erst mit Beantwortung dieser Frage wird eine Grundlage für das Studium der spezifischen Wirkung dieses Metalles gegen die Symptome der Syphilis gewonnen sein. Verfasser hat nun, und zwar, da die Schmiermethode, trotz der in neuerer Zeit in die Therapie eingeführten Injektionsmethode, immer noch als die wirksamste und in der Praxis am meisten in Anwendung kommende angesehen werden muß, mit dieser (an auf dem Rücken kurzgeschorenen Karnickeln) eine Reihe von Versuchen angestellt, indem er die innerhalb 4 Tagen dreimal mit je 1 g Ungt. Hydr. cin. 10 bis 15 Minuten lang eingeriebene Stelle mit Gaze, einer Schicht Guttaperchapapier und schliefslich mit einem breiten Streifen Heftpflaster bedeckte, so daß eine Verdunstung des Quecksilbers von der Haut vollständig ausgeschlossen war. Auch wurde das Versuchstierjedesmal nach beendigter Inunktion in einen anderen Raum gebracht, um dem Einwurfe zu entgehen, dass die während der Einreibung verdunstete Quecksilbermenge später von dem Tiere mit der eingeatmeten Luft resorbiert worden sei. Es wurden zu den Einreibungen 3 g Salbe, mithin, der Zusammensetzung der offizinellen Salbe gemäß, 1 g Quecksilber innerhalb 4 Tagen verbraucht. Das Tier starb 32 Tage nach der letzten Einreibung, und konnte Verfasser bis zu diesem Tage, bereits 24 Stunden nach der Inunktion, in den mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandelten Phaeces deutlich das Quecksilber nachweisen; auch der Harn zeigte bereits 24 Stunden nach der ersten Einreibung vermittelst der von Fürbringer modifizierten Ludwig'schen Untersuchungsmethode eine Quecksilberreaktion. Die mikroskopische Untersuchung derjenigen Hautstellen, an welchen die Einreibung stattgefunden hatte, ergab, daß das Quecksilber durch die Haut allein aufgenommen wird, wenn die eingeriebenen Hautstellen luftdicht bedeckt werden. Das Quecksilber dringt dabei in Form feinster Kügelchen in die Haarbälge und Drüsen, gelangt von diesen Stellen aus in die Blutbahn und kann schon 24 Stunden nach der Einreibung im Harn und den Faeces nachgewiesen werden. (Therap. Monatsh., 1889, Juli.)

Das dithiosalicylsaure Natron II. Von Prof. Oscar Liebreich. Nachdem Vorversuche von Hueppe ergeben hatten, daß eine 20 proz. Lösung des von Baum dargestellten, mit "II" bezeichneten dithiosalicylsauren Natrons bei einer Einwirkung von im minimo 45 Minuten auf Milzbrandsporen tötlich wirkten, nachdem auch angegeben worden war, daß in der Einwirkung auf Cholera- und Typhusbakterien, die Bakterien des grauen Eiters und des Staphylococcus aureus die Dithiosalicylate den Salicylaten überlegen seien, wobei sich jedoch merkwürdigerweise herausstellte, daß im Urin weder die ursprüngliche Verbindung, noch Salicylsäure sich hat nachweisen lassen, sind von Dr. H. Lindenborn in dem städtischen Krankenhause zu Frankfurt a. M. mit dem dithiosalicylsauren Natron II Versuche gemacht worden nach jener therapeutischen Richtung hin, die durch die Wirkung des salicylsauren Natrons angezeigt ist.

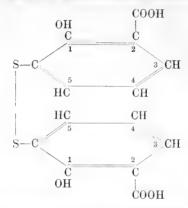
Das Präparat wurde in vier Fällen von polyartikulärem und in einem Falle von monoartikulärem Gelenkrheumatismus, sowie in einem Falle von Gonitis gonorrhoïca, kompliziert mit Iridochorioiditis, angewendet. Dr. H. Lindenborn glaubt nach diesen Versuchen annehmen zu dürfen, daß das dithiosalicylsaure Natron II dem salicylsauren Natron gegenüber den Vorzug kräftigerer Wirkung habe, die schon durch eine geringere Dosis hervorgerufen werde und, was von besonderer Bedeutung scheine, keine Nebenwirkung auf die Circulation ausübe, kein Ohrensausen und keinen Kollaps herbeiführe und nicht auf den Magen einwirke.

Bezügsich der chemischen Konstitution des fraglichen Präparates ist etwas sicheres noch nicht bekannt. Nach der Baum'schen Mitteilung ist die Darstellung folgende: Es werden molekulare Mengen Salicylsäure und Chlor-, Brom- und Jodschwefel auf 120 bis 150° erhitzt. Nach beendeter Entwickelung der sich bildenden Salzsäure wird Lösung in einer Natriumcarbonatsolution vorgenommen; durch Zufügung von Salzsäure fällt die neue Säure als harzige strohgelbe Masse aus. Sie ist löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Das Natriumsalz wird durch Aussalzen mit Hilfe von Kochsalz gewonnen (Ber. d. d. chem. Ges. 1885, 5, S. 175). Der Vorgang wird durch folgende Formel dargestellt:

$$\begin{array}{c} 2 \, C_6 H_4 \!\!<\!\! \stackrel{\mathrm{OH}}{\underset{\mathrm{Salicyls\"{a}ure}}{}} + 2 \, \underset{\mathrm{schwefel}}{\mathrm{SCl}} = 2 \, \mathrm{HCl} + \underset{\mathrm{S-C_6}}{\overset{\mathrm{OH}}{\underset{\mathrm{S-C_6}}{}}} \\ & \hspace{1.5cm} + \underset{\mathrm{S-C_6}}{\overset{\mathrm{OH}}{\underset{\mathrm{S-C_0}}{}}} \\ & \hspace{1.5cm} - C_6 H_3 \underbrace{\mathrm{COOH}}_{\mathrm{OH}} \\ & \hspace{1.5cm} \\ & \hspace{1.5cm} \mathrm{Dithiosalicyls\"{a}ure} \end{array}$$

Es ist, nach Prof. Oscar Liebreich's Ansicht, aus dieser Darstellung nicht recht ersichtlich, um welchen der vielen isomeren Körper es sich handelt. Der Salicylsäure isomer sind zwei Körper bekannt, und es ist festgestellt worden, daß die wertvolle therapeutische Eigenschaft nur der Salicylsäure zukommt. Bei der Dithiosalicylsäure wird die Frage, welcher der isomeren Körper wirksam sei oder ob es mehrere sind, schon

bedeutend schwieriger. Die theoretische Betrachtung zeigt, daß eine sehr große Zahl Körper gleicher Zusammensetzung existieren kann. Eine Konstitutionsformel läßt sich folgendermaßen darstellen:



Zu dieser Formel ergeben sich, mit Annahme, daß die vorstehende Zahl dem HO, die nachfolgende dem COOH zukommt, weitere folgende neun Isomerien:

| $^{2}$ | . 3 | : 1 | ١. | 2 | 3. | 4: | 2 | . 3 | 3 | 4 | . 5 | : | 2. | 3 |
|--------|-----|-----|----|---|----|----|---|-----|---|---|-----|---|----|---|
| $^{2}$ | . 3 | : 2 | 2. | 3 | 3. | 4: | 3 | . 4 |   | 4 | . 5 | : | 3. | 4 |
| $^{2}$ | . 4 | : 1 | ١. | 2 | 4. | 5: | 1 | . 2 | 2 | 4 | . 5 | : | 4. | 5 |

Welches ist nun der von Baum mit II bezeichnete Körper?

Diese Frage wird entschieden werden müssen, um zu sicheren therapeutischen Resultaten zu gelangen. Vor der Hand wird man freilich, da die Beantwortung dieser Frage eine schwierige chemische Unsersuchung voraussetzt, nur ein Präparat benutzen dürfen, das nach einer ganz bestimmten Methode gleichmäßig dargestellt wird. — Nach den bis jetzt gewonnenen Erfahrungen scheint das dithiosalicylsaure Natron II ein wirksames und vielleicht sehr brauchbares Präparat zu sein. (Therap. Monatsh. 1889, Juli.)

Über Amylenhydratverordnung. Von Prof. J. von Mering in Strafsburg i. E. — Bekanntlich hat schon vor 2 Jahren Verfasser das Amylenhydrat als ein zuverlässiges Schlafmittel in Mixturform:

Rp. Amylenhydrat . 7,0 oder: Rp. Amylenhydrat . 7,0 Aq. destill. . . 60,0 Aq. fl. aurant . 50,0 Extr. Liquir. . 10,0 Syr. cort. aur. . 30,0

Mds. Abends vor dem Schlafengehen die Hälfte zu nehmen.

empfohlen, das keine Nebenerscheinungen hervorbringt und die Herzthätigkeit in keiner Weise beeinflußt. Heute empfiehlt er, dasselbe in der nach seiner Erfahrung besten Form, in Bier, zu nehmen, und da es in Bier sich ziemlich langsam löst (1 Teil löst sich in 8 Teilen), läßt er einen Theelöffel (4 bis 5 ccm) des Amylenhydrats in einem Weinglas voll Bier 2 bis 3 Minuten mittels eines Theelöffels gut umrühren und einen Schluck Bier nachtrinken.

Laves fasst die auf der inneren Abteilung von Bethanien in Berlin

gewonnenen Resultate in folgenden Sätzen zusammen:

 Das Amylenhydrat ist ein sehr brauchbares Hypnoticum, das in zwei- bis dreifach größerer Dosis wie Chloral zu geben ist. 2. Es wirkt etwas weniger sicher wie Chloralhydrat und Morphium.

3. Unangenehme Zufälle, wie Aufregung und rauschartige Benommenheit, wurden sehr selten, gefährliche Zufälle nie beobachtet.

4. Eine Angewöhnung resp. Nachlafs der Wirkung wurde innerhalb dreier Monate nicht beobachtet.

5. Häufiger als bei einem anderen Schlafmittel wurde die tiefe und erfrischende Art des bewirkten Schlafes gerühmt.

Dr. G. Buschau veröffentlicht auf Grund seiner in der Heilanstalt Leubus gemachten Beobachtungen folgende Mitteilung: Das Amylenhydrat sei zwar kein Schlafmittel ersten Ranges, doch käme es dem Chloral und Paraldehyd in der Wirkung gleich; es besitze jedoch vor dem ersteren den Vorzug, dass es die Herzthätigkeit nicht in so großsem Masse affiziert, und vor dem letzteren, dass es bei geringer Dosis besser wirke und den unangenehmen Exhalationsgeruch nie veranlasse. — Schließlich empfiehlt Verfasser das aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogene Amylenhydrat, da auch ein Fabrikat im Handel vorkomme, welches sich nicht in 8 Teilen Wasser löse, sondern trübe bleibe und mit Fuselöl und Diamylen stark verunreinigt sei. Solches Präparat errege sehr unangenehme Nebenerscheinungen, wie Kongestionen, Kopfschmerz, Übelkeit und Brechneigung. (Therap. Monatsh. 1889, Juli.)

Fußstreupulver. In der schweizerischen Armee ist ein Fußstreupulver eingeführt, welches aus 2 Teilen Alaun und 10 Teilen Talcum besteht und sich bisher sehr gut bewährt hat.

P.

#### Vom Auslande.

Zur Herstellung einer Schauflasche mit verschieden gefärbten Flüssigkeiten wird folgende Skala empfohlen:

1. blaue (unterste Schicht): konzentrierte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Indigo gefärbt,

2. farblos: reines Chloroform,

3. gelblich-braun: Glycerin mit Caramel tingiert,

4. rot: Ricinusöl mit Alcannin gefärbt,

5. grün: 40 proz. Alkohol mit Anilingrün gefärbt, 6. gelb: Leberthran mit 1 Proz. Terpentinöl,

7. purpurn: 94 proz. Alkohol schwach gefärbt mit Anilinviolett. (The Drugg. Bull. Juni 1889, Vol. III, No. 6, p. 182.)

Dymock und Warden studierten Pierasma quassioides, einen kleinen Baum des Himalaya, welcher mit seinen ungleichpaarig gefiederten Blättern dem Ailanthus-Baume ähnlich ist. Die Rinde des Baumes empfiehlt Macardieu als Febrifugum und unter dem Namen Brucea (Nima) quassioides hat die Pflanze in der indischen Pharmakopöe als mögliches Substitut für Quassia Erwähnung gefunden. In dem erwähnten Werke wird gesagt, daß die Rinde in den Bazars von Bengalen unter der Bezeichnung "Bharangi" verkauft wird; die Autoren sprechen jedoch die unter diesem Namen verkaufte Droge als Wurzel und Stengel von Clerodendron serratum an. Im Pendschab ist Picrasma quassioides unter dem Namen "Kashshing" bekannt.

Die chemische Untersuchung des Holzes gab folgende Resultate:

Feuchtigkeit 5,46 Proz., Aschengehalt 1,61 Proz.; bei der Extraktion mit 80 Proz. Alkohol wurde eine Tinktur von gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz erhalten; die Extraktausbeute des alkoholischen Auszuges betrug 4,46 Proz. (Extrakt A.)

Das Extrakt besafs eine dunkelbraune Farbe; es wurde in wenig Wasser gelöst, mit Essigsäure angesäuert und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Beim Schütteln schieden sich dunkelgelbe amorphe Massen ab. Der ätherische Auszug war gelb und fluorescierte nicht; die Extraktausbeute aus demselben betrug 0,66 Proz. Die in Äther unlöslichen ausgeschiedenen amorphen Partikel wogen, nach dem Trocknen, 0,293 Proz. (Harz AA.) — Die mit Äther ausgeschüttelte wässerige Extraktlösung wurde nun mit Benzol behandelt. Der Benzolauszug fluorescierte nicht, das Extrakt betrug 0,035 Proz. (Extrakt B.) Die wässerige ursprüngliche Extraktlösung wurde nun mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Chloroformauszug fluorescierte stark, die Extraktausbeute betrug 0,076 Proz. (Extrakt C.) Zuletzt wurde die alkalische Extraktlösung mit Benzol ausgeschüttelt; die Extraktausbeute betrug 0,012 Proz. (Extrakt D.) Extrakt A war gelb und weich, beim Erwärmen mit Wasser trat teilweise Lösung ein, ein hellgelbes Harz blieb ungelöst. Die wässerige Lösung war gelb, schmeckte stark bitter und gab mit Kaliumquecksilberjodid keine Fällung: Gerbsäure, sowie Phosphormolybdänsäure riefen weiße bezw. gelbe Fällungen hervor.

Harz AA war unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol, die stark

Harz AA war unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol, die stark verdünnte Lösung fluorescierte in hohem Grade grün. Die alkoholische Lösung schmeckte stark bitter; das bittere Princip konnte jedoch weder durch kaltes noch warmes Wasser entzogen werden. In Kaliumhydrat dagegen war es löslich und aus der braungelben Lösung durch Säuren in rötlich-gelben Flocken fällbar. Beim Schütteln mit Chloroform blieben die Flocken ungelöst. Die alkoholische Lösung derselben war stark bitter.

Benzol-Extrakt B war schwach gelblich und undeutlich krystallinisch, roch veilchenähnlich und schmeckte sehr bitter. Die alkoholische

Lösung besafs eine schwache grüne Fluorescenz.

Chloroform-Extrakt C war schwach gelblich; Rückstand sehr bitter, löslich in Alkohol mit starker grüner Fluorescenz.

Benzol-Extrakt D gelblich, sehr bitter.

Sämtliche Extrakte — mit Ausnahme von Harz AA — wurden nun gemischt und mit kochendem Wasser behandelt. Ungelöst blieb ein weiches Harz; die wässerige gelbe Lösung wurde konzentriert und mit wässeriger Tanninlösung gefällt. Der Niederschlag wurde nach Auswaschen mit kaltem Wasser mit Bleicarbonat gemengt und eingetrocknet. Die trockene Masse wurde nun mit absolutem Alkohol ausgekocht, der Rückstand des Alkoholauszuges wiederholt mit Wasser und Chloroform extrahiert. Die Chloroformlösung war gelb und fluorescierte grün; beim Abdunsten derselben wurden 0,079 Proz. eines weichen gelben Extraktes erhalten, welches sehr bitter schmeckte und in Alkohol löslich war; beim Verdunsten der alkoholischen Lösung schieden sich mikroskopische Nadeln ab; die Mutterlauge war tiefgelb gefärbt.

Wie aus den Untersuchungen hervorgeht, enthielt das Holz von Picrasma quassioides ein krystallisierbares Princip, wahrscheinlich Quassiin, eine bittere, harzige, fluorescierende Substanz und einen nicht krystallisierbaren bitteren harzigen Körper, wahrscheinlich das unkrystallisierbare Quassiin von Adrin und Morceaux. Das Holz von Picrasma ist nicht so bitter wie das Quassiaholz; es liefert 1,7 Proz. Asche, während das Quassiaholz 7,8 Proz. gibt. Eine wässerige Lösung der gewöhnlichen Quassia soll, besonders nach Zusatz von etwas Ätzkalk, schwach fluorescieren; die Autoren bestätigen diese von anderer Seite gemachte Beobachtung nicht, fanden aber, daß das Holz von Picrasma diese Reaktion gibt.

Anschließend an das Mitgeteilte haben die Autoren Versuche angestellt, um festzustellen, ob das Holz von Picrasma auch ein Alkaloid, und

zwar ein Jaborandi-Alkaloid, enthalte.

Das alkoholische Extrakt von 263 g Holz wurde mit angesäuertem (2 Proz.) Wasser einige Stunden digeriert, die tiefgelbe Lösung filtriert, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Chloroform geschüttelt, das getrennte Chloroform hierauf mit verdünnter Säure behandelt, die saure Lösung nach Zusatz von Ammoniak wieder mit Chloroform ausgeschüttelt und diese Operation nochmals wiederholt. Der Chloroformauszug hinterließ beim Verdunsten einen gelben, harzigen Rückstand, welcher in reinem Wasser sich nur in Spuren, in angesäuertem Wasser leicht und fast vollständig löste. Der Geschmack der Lösung war stechend, schwach bitter und scharf, Alkaloidreagentien riefen Fällungen hervor; Fröh de's Reagens reagierte weder in der Kälte noch in der Wärme. Die physiologische Prüfung gab negative Resultate und besonders keine Kontraktion der Pupille der Versuchstiere. Durch die Untersuchungen ist also festgestellt, daß das Holz außer den bereits erwähnten Bestandteilen auch ein Alkaloid enthält; allerdings ist nicht bewiesen, ob dasselbe den Jaborandi-Alkaloiden nahe steht oder identisch mit einem der letzteren ist. (The Pharm. Journ. u. Transact. No. 995, July 20, 1889, p. 41.)

Gerrard und Symons haben das früher schon kurz erwähnte Studium des Ulexins aus Ulex europaeus wieder aufgenommen, bezw. beendigt, und teilen wir die Resultate ihrer Forschungen in folgendem mit.

Physikalische Eigenschaften: Ulexin ist leicht löslich in Chloroform und kann aus der Chloroformlösung beim Verdunsten in farb- und geruchlosen Krystallen erhalten werden. Die Krystalle sind anhydrisch und sehr hygroskopisch. Ulexin ist unlöslich in Äther, schmilzt bei 151° C., gibt bei 171° C. ein offenbar aus einem Zersetzungsprodukte bestehendes Sublimat und zersetzt sich völlig unter Verkohlung bei 175° C.

Chemische Eigenschaften: Ulexin ist eine starke Base; es fällt Cocain, Chinin, Strychnin aus ihren Salzlösungen und macht auch Ammoniak frei; es löst sich in Salpetersäure und Schwefelsäure ohne Färbung. Löst man dagegen Ulexin in Salpetersäure und fügt einen Tropfen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzu, so bildet sich um die eingetropfte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein gelber bis roter Ring. Konzentrierte Ulexinlösungen werden durch Ferrichlorid rot gefärbt; die Färbung verschwindet jedoch beim Verdünnen mit Wasser. Brom erzeugt in Ulexinlösungen einen weißen Niederschlag, wahrscheinlich von Monobromulexin. Das reine Alkaloid führte bei der Elementaranalyse zur Formel C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O; das Platinsalz enthielt 24,52 Proz. Platin. — Tribromulexin, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O, zeigte bei der Analyse einen Gehalt von 55,41 Proz. Brom.

Die physiologische Prüfung des Ulexins wurde von Bradford ausgefürt, welcher fand, daß das Ulexin ein Nerven- und Muskelgift von starker Wirkung sei; ebenso beinflußt Ulexin die Respiration in hohem Maße unter Erhöhung der arteriellen Spannung und Hervorrufung von Diurese. Pinet hält nach diesen Beobachtungen das Ulexin für ein Gegengift des Strychnins; Fenwick endlich spricht sich noch über die mächtige diuretische Wirkung des Ulexins aus. Gerrard und Symons haben in den Rückständen von der Ulexindarstellung eine zweite Base— im Gegensatz zu Ulexin löslich in Äther— gefunden. Von derselben konnten aus Mangel an Material nur einige krystallinische Salze hergestellt werden, auch ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daße ein Zersetzungsprodukt des Ulexins vorlag. (Pharm. Journ. and Transact., No. 981, June 22, 1889, p. 1029).

Über Delphinium Zalil, einer Ritterspornart Afghanistans, wird gemeldet, daß die Blüten derselben im großen gesammelt und exportiert werden zum Gelbfärben der Seide, sowie daß dieselben auch in Nordindien

sowohl zum Färben wie medizinisch verwertet werden. Dymock teilt mit, daß die Droge viel Farbstoff und wahrscheinlich Berberin enthält. Eine Probe, welche das Pharmaceutical-Museum in London unter dem Namen "sukhai" vom indischen Museum erhielt, ist offenbar nichts anderes als "Zalil". (Pharm. Journ. and Transact. No. 989, June 8, 1889, p. 993.)

Frank V. Cassaday untersuchte die Wurzelrinde von Evonymus atropurpureus zur Feststellung des Gehaltes an wirksamen Principien. Zieht man die Droge zuerst mit Äther aus, so erhält man die Evonsäure, dann mit Alkohol, so gewinnt man das Evonymin.

Die Resultate der vollständigen Analyse sind aus folgender Tabelle

ersichtlich:

| Flüchtiges Öl und Wachs       |                 | 1,30 Proz.   |
|-------------------------------|-----------------|--------------|
| Evonsäure und Harz            |                 | 1,48 "       |
| Evonymin und Harz             |                 | 2,16 "       |
| Schleim                       |                 | 1,50 ,       |
| Dextrin                       |                 |              |
| Saccharose                    |                 | 1,88 "       |
| Albuminoide und Pektinstoffe  |                 |              |
| Oxalsaurer Kalk               |                 |              |
| Farbstoffe etc. (bei der Beha |                 |              |
| Chlorwasser)                  |                 |              |
| Asche                         |                 | 11,65 "      |
| Feuchtigkeit                  |                 | 9,25         |
| Cellulose, Lignin, Verlust    | • • • • • • • • |              |
|                               |                 | 100,00 Proz. |

(Amer. Journ. of Pharm. Vol. 61, No. 6, p. 284.)

In Gardener's Chronicle wird berichtet über verschiedene Varietäten des Kirschlorbeers, welche sich in der Form ihrer Blätter sehr bedeutend unterscheiden. Prunus laurocerasus var. Caucasica hat lanzettliche Blätter von dunkelgrüner Farbe und einen pyramidenartigen Bau, liebt schattige Örter. Varietas Colchica hat dünnere Blätter von blassgrüner Farbe, mit dem größten Durchmesser in der Mitte des Blattes. Perinelle machte schon früher darauf aufmerksam, daß die var. Caucasica, welche bedeutend mehr flüchtiges Öl enthält als andere Arten, sich besonders für medizinische Zwecke eignen würde. (Pharm. Journ. and Transact. No. 989, June 8, 1889, p. 993.)

In dem Botanical Magazine wird berichtet über einen kleinen Baum oder, richtiger gesagt, Strauch, welcher in Queensland als "Giftbaum" bekannt ist. Es ist dies Laportea moroides, zu der Familie der Urticaceen gehörig. Wie sein naher Verwandter, der in Indien heimische Laportea Gigas, besitzt er so furchtbar wirkende Brennhaare, daß er den Tod eines Pferdes bei bloßer Berührung desselben hervorrufen kann. In Kew, wo die Pflanze im Juli blüht, erreicht sie nur eine Höhe von 2 Fuss; die oberen Blütenstände sind alle weiblichen Geschlechts, die unteren Es wäre von großem Interesse, wenn eine Analyse der männlich. Pflanze zur Feststellung der chemischen Natur des Giftes ausgeführt würde, um dann auch ein rationelles Gegengift gegen die furchtbare Wirkung der Brennhaare ausfindig zu machen.

(Ref. kam vor einiger Zeit mit der Hand an die Brennhaare der Laportea Gigas eines botanischen Gartens; in demselben Augenblick zog sich ein heftiger Schmerz durch den ganzen Arm, welcher auch anschwoll. Nach mehreren Stunden waren die Erscheinungen jedoch wieder geschwunden.) (Pharm, Journ, and Transact, June 8, 1889, No. 989, p. 993.)

Über "Thiocamf", ein neues Desinfektionsmittel, berichtet E. Reynolds: Thiocamf ist eine flüssige Verbindung von schwefliger Säure mit Camphora. In flacher, offener Schale der Luft ausgesetzt, entwickelt sich stetig eine große Menge schwefliger Säure. (Chem. News, by Pharm. Journ. and Transact. No. 992, June 29, 1889, p. 1049.)

L. R.

### C. Bücherschau.

Über Kappillar-Analyse und ihre verschiedenen Anwendungen, sowie über das Emporsteigen der Farbstoffe in den Pflanzen. Von Prof. Dr. Friedrich Goppelsroeder. Wien. Im Selbstverlage des Verfassers. Die bekannten Erscheinungen der Kapillarität, über welche die ersten

Beobachtungen dem berühmten Maler Leonarda da Vinci zugeschrieben werden, hat der Verfasser in einer ganz eigenartigen Weise angewandt zur von ihm sogenannten "Kapillar-Analyse".

Veranlasst wurde Goppelsroeder zu seinen Untersuchungen durch Versuche Schoenbein's, welche gezeigt hatten, dass mit wenigen Ausnahmen das Wasser den in ihm gelösten Substanzen auf kapillarem Wege mehr oder weniger schnell vorauseilt, und bewiesen, dass die verschiedenen in Wasser gelösten Körper ein ungleich großes Wanderungsvermögen in porösen Materien, z.B. im ungeleimten Papiere, besitzen. Mischt man z. B. eine wässerige Pikrinsäurelösung mit einer solchen des Curcumafarbstoffes und taucht Filtrierpapierstreifen einige Millimeter tief ein, so erhält man auf dem Papierstreifen drei verschiedene Zonen, nämlich eine obere sehr schmale, nur Wasser enthaltende, eine mittlere breite, die Pikrinsäure enthaltende, und eine dritte untere, curcumagelbe. Taucht man den Streifen in verdünnte Kalilauge, so verschwindet die Pikrinsäureschicht, während die Curcuminschicht gebräunt wird.

Auf diese Weise konnte Verfasser im Azulin des Handels kapillarisch einen rosenroten Farbstoff nachweisen, was mit der praktischen Erfahrung der Seidenfärber übereinstimmte, nach welcher jede mit Azulin gefärbte blaue Seide einen violetten Stich zeigte. Eine alkoholische Azulinlösung gab vier Zonen, eine blaue, eine violette, eine rosenrote und eine farblose, welch letztere nur Alkohol enthielt. Bei genügender Wiederholung, Ausschneiden der einzelnen Zonen und Ausziehen derselben mit Alkohol ließen sich die drei Farbstoffe trennen und zur Färbung von Seide in den drei Nuançen verwenden. Es ist dies ein Beweis dafür, daß man die Farbstoffe auf kapillarem Wege reinigen könnte, wobei natürlich in der Praxis das Filtrierpapier durch eine zweckentsprechende andere

poröse Substanz ersetzt werden müßte.

Prof. Goppelsroeder zeigt dann, wie die Kapillarerscheinungen in der anorganischen und organischen Analyse, sowie besonders in der Farbenchemie Anwendung finden können. Bezüglich der ersteren ergibt sich aus seinen Versuchen, dass freie Säuren oder Basen, welche sich in wässeriger Lösung befinden, infolge ihres verschiedenen Kapillarverhaltens gegenüber dem des Wassers auf Kapillarpapierstreifen nachgewiesen werden können, am bequemsten, indem man die Flüssigkeit in entsprechend präparierten Papieren (blau und rotem Lackmus- oder Curcumapapier) emporwandern läßt. Solche Kapillarversuche wären z. B. angezeigt bei Flüssigkeiten von amphigener oder amphoterer Reaktion. — Mischungen von Basen oder von Säuren lassen sich dadurch erkennen,

dass man die verschiedenen Zonen mit verschiedenen spezifischen Reagentien behandelt. Es stellte sich bei diesen Versuchen auch das interessante Resultat ein, dass bei einer absolut neutralen Ammonium-chloridlösung Dissociation eintritt. Bei Anwendung von blauen Lackmuspapierstreifen ist die saure Reaktion der freiwerdenden Salzsäure

deutlich zu erkennen.

In der organischen Analyse können Capillaruntersuchungen namentlich in den Fällen Verwendung finden, wo entweder charakteristisch gefärbte Zonen auftreten oder wo auf den erhaltenen Zonen mit Hilfe von Reagentien charakteristische Farbenreaktionen erhalten werden können. So z. B. gibt die Zone des Morphins beim Betupfen mit Eisenehloridlösung eine dunkelblaue, die des Brucins beim Betupfen mit Salpetersäure eine schön rote Färbung etc. Vor allem aber leistet die Kapillaruntersuchung hervorragende Dienste in der Farbenchemie. Handelt es sich beispielsweise darum, zu erkennen, ob eine Flüssigkeit einen spezifisch violetten oder ein Gemisch von rotem und blauem Farbstoff enthält, oder ob die Farbe einer grünen Flüssigkeit einem rein grünen Farbstoffe oder einem Gemische von blau und gelb zukommt, oder kommt es gar darauf an, eine größere Anzahl von Farbstoffen in einer Mischung zu erkennen, wozu bisher nur äußerst mühsame und zeitraubende Wege zur Verfügung standen, so führt die Trennung der Farbstoffe aus ihren Gemischen auf kapillarem Wege den Chemiker am schnellsten und sichersten zum Ziele.

Die vielen tausende von Versuchen, welche der Verfasser anstellte, ergaben ferner die interessante Thatsache, daß einem jeden Farbstoffe für eine und dieselbe Faser unter den gleichen Bedingungen eine

bestimmte Steighöhe zukommt.

Im fünften Kapitel des Werkes geht der Verfasser über zur Anwendung der Kapillaranalyse in der hygienischen, sanitätspolizeilichen und gerichtlichen Chemie. Auf Einzelheiten einzugehen, würde zu weit führen, und sei beispielsweise nur erwähnt, dass man den Zusatz eines einzigen Tropfens einer Pikrinsäurelösung zu etwa 40 ccm Bier nachweisen kann, wenn man den Verdampfungsrückstand mit sehr wenig Alkohol auszieht und damit die Kapillarprobe vornimmt. Im sechsten Abschnitte regt Prof. Goppelsroeder zur Anwendung der Kapillarversuche in der pathologisch-chemischen Analyse an, so zur Feststellung von Gallenfarbstoffen im Harn etc., während der siebente dem Nachweise der einzelnen Farbstoffe in den verschiedenen Ptlanzenorganen mit Hilfe der Kapillaranalyse gewidmet ist. Den Schlufs endlich bildet eine Abhandlung über das Emporsteigen der Farbstoffe in den Pslanzen. Es handelte sich bei diesen Versuchen um das Emporsteigen von organischen Farbstoffen. Dieselben steigen mehr oder minder hoch in den Pflanzen empor, wobei sie ihre charakteristische Färbung bewahren oder eine Modifikation derselben durch Saftbestandteile erleiden. Es gelang, gewisse Farbstoffe bis zur Blüte hinauf wandern zu lassen, während andere nicht weit über die Wurzel sich erheben.

Verfasser gibt in einem ca. 80 Seiten starken Hefte "Beilagen" auf 67 Seiten Material speziell zum Nachweise der einzelnen Farbstoffe in den verschiedenen Pflanzenorganen, während der Rest Untersuchungsresultate zum zweiten, dritten und vierten Abschnitte des besprochenen

Werkes aufführt.

Es dürfte kaum einem Zweifel unterliegen, daß auf diesem, vom Verfaßer bebauten Gebiete der Kapillaranalyse noch reiche, die Mühe vollauf lohnende Ernte einzuheimsen ist.

Geseke. Dr. Carl John.



Denaeyer's Eisenpeptonat. Ein angenehmes, mildes, leicht assimilirbares, eisenhaltiges Präparat. Für geschwächte Constitutionen und ältere Leute.

Denaeyer's Fleischpepton. Ein kräftiges Stärkungsmittel für die allgemeine Ernährung, wird vom Magen selbst dann aufgenommen, wenn solcher jede andere Nahrung zurückweist und ist durch seinen angenehmen bouillonartigen Geschmack auch bei dauerndem Gebrauch stets willkommen.

General-Vertreter für Norddeutschland:

Siegmund Vasen, Berlin NW., Hindersinstr. 2, Hauptniederlage.



### PAUL BLÄSING,

Dr. H. Graef's Nachfolger, BERLIN W. 35, Potsdamerstr. 110.

### Specialität: Standgefässe

mit Schrift, eigener Fabrik,

von Glas und Porzellan, jeder Form und Grösse. Kastenschilder von emaill. Eisen und Porzellan, sowie alle Utensilien.

Complette Einrichtungen, Saubere Ausführung, Billige Preise.



# COGNAC

chemisch analysirt, dem franz. an Geschmack vollständig gleichkommend. Probesendungen à Liter von Mk. 2,50 an franco.

Richard Friesicke, Berlin S. 59, Dieffenbachstr. 62.

## Emser Pastillen

der Königlichen Brunnenverwaltung in Ems empfiehlt mit höchstem Rabatt

### Theodor Teichgraeber,

Berlin N., Linienstrasse 121.

Drogen, chem.-pharm. Präparate en gros.

## Warmbrunn, Quilitz & Co.



40. Rosenthalerstrasse 40.

### BERLIN, C.



BERLIN, C.

- Neu! ----

Gährungs-Saccharometer nach Einhorn, zur Bestimmung des Zuckers im Harn.

Geaichte Gewichts-Alkoholometer nach der neuen Verordnung.

Normal-Saccharometer zur Bestimmung des Quotienten in Syrup u. Melasse.

Normal-Thermometer in Sätzen, von 0-100½, 100-200½, 200-300½, jedes Instrument mit Eispunkt versehen und von der Physikal,techn. Reichsanstalt geprüft und gestempelt.

#### [3] Einwickelpapiere,

eleg. Farben, 5 Ko. frei 165. Oberwesel a. Rh. Fr. Reusch.

Rhein- und Moselweine, eigenes Wachstum.

#### Extr. Filicis Ph. G. II.

Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders, Blankenburg a/Harz. [11]

### Wo herrscht Keuchhusten?



Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert Dr. Schmidt-Achert, Apotheker

in Edenkoben.

Kurze Anleitung

### qualitativen chemischen Analyse

für

Mediciner und Pharmaceuten

bearbeitet von

Dr. Carl Arnold,

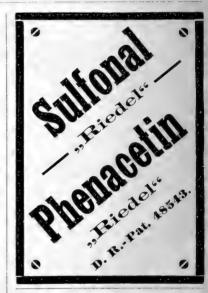
Docent für Chemie und Vorstand des chemischen Instituts an der Königl, thierärztlichen Hochschule zu Hannover.

Zweite Anflage. Kart. 2,40 Mk.

Diese zweite Auflage ist um eine fünfte Abteilung: "Medicinisch-chemische Analyse", vermehrt worden.

Verlag von Carl Meyer (Gustav Prior),

Hannover.



### Herbe und süsse Ungarweine

(Medicinalweine)

empfiehlt unt. Garantie vollständiger Reinheit à 2,00, 2,50, 3—10 Mk. per Liter, abgefüllt in Flaschen à ½, ¼ u. ½ Liter m. Anrechn. d. Flaschen. **P. Steiner**, Apotheker, **Fraustadt**.

Anliegend zwei Beilagen, betr. Ergänzungsbuch (Supplement) zur Pharm. Germ. III. [20] 1889.

## ARCHIV DER PHARMACIE.

#### Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XVI. Jahrgang, Bd. 227, Hft. 19. (3. Reihe, Bd. 27, Hft. 19.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin. Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

## Inhalt: A. Originalmitteilungen.

Seite

| Ludwig Reuter, Zur Wertbe<br>Ludwig Reuter, Zur Geschi                                      | stimmı<br>chte d | ung der Blatta orientalis<br>es Eucalyptus-Honigs<br>lten Kulturvölkern (Fortsetzung)  | 868<br>873 |
|---|------------------|--|------------|
| D M   | anista           | sbericht.  |            |
| р. т  | опас             | speriont.  |            |
|   | Seite            | Comparison of the Comparison o | Seite      |
| Synthetisch dargestellte Carbolsäure  | 897              | Prof. O. Rosenbach, Gegen<br>Nachtschweiße der Phthisiker  | 903        |
| M. Goeldner, Zur Prüfung d.   | 000              | Dr. R. Reimann, Phenacetin.  | 903        |
| Cocainum hydrochloricum Geyger, Emetingehalt ver- schiedener Ipecacuanha-Prä- parate        | 898              | Prof. Dr. Karl Laufenauer,<br>Über die therapeut. Wirkung<br>von Rubidium - Ammonium-<br>Bromid  |            |
| E. Ritsert, Uber Methacetin.<br>E. Ritsert, Zur Ausführung v.<br>Schmelzpunktbestimmungen.  | 1                | Dr. Otto Dornblüth, Hyoscin und Hyoscinhydro bromat  |            |
| O. Foerster, Reinigung des  |                  | Balls, Chlorophyll   | 904        |
| Lackmusfarbstoffs Diachylon-Wundpulver G. W. Kennedy, Maisöl                                |                  | Wilde und Reychler, Über<br>die Umwandlung der Ölsäure<br>in Stearinsäure  |            |
| M. C. Traub u. E. Dieterich, Über Tinkturen   | 900              | J. Ogle, Tragakant zur Fest-<br>stellung seiner Löslichkeit.   |            |
| H. Helbing, Unguent, Lanolini<br>A. Gans windt, Verbandstoffe                               |                  | Dunstan, Skatol im Pflanzen-   |            |
| P. Guttmann, Hydracetin   | 902              | reiche   | 905        |
| Prof. Liebreich, Haarwasser für die Kopfhaut  |                  | Lander und Macfayden,<br>Fermentwirkung v. Bakterien   | 905        |
| Uber die in der königl. preufs.<br>Armee gesammelt. Erfahrung.<br>über Anwendung von Chrom- |                  | Stillingfleet Johnson, Üb.<br>die Löslichkeit des weißen<br>Präcipitates in Ammonium-  |            |
| säurelös gegen Fußschweiße  | 903              | carbonat   | 900        |

|   | Seite  |  | Seite        |
|---|--|--|--------------|
| G. André. Zusammensetzung und einige Reaktionen der durch Ammoniak aus Quecksilberchloridlösung gefällten Chlorqueeksilber-Ammoniak-Verbindungen  | 906  | Chemische Zusammensetzung<br>der Steinkohle  | 907          |
| II. Lajoux u. Al. Grandval,<br>Salicylate des Quecksilbers.   | 906  | Fleischbreies Arm. Gautier und L. Hallopeau, Einige weitere Metall-  | 908          |
| P. P. Deherain, Versuche üb,<br>Stickstoffgehalt u. Stickstoff-<br>verbrauch des Bodens   | 907  | sulfide  |              |
|   |  | Austrocknung des Mehles rschau.  | 3();)        |
|   |  | rsenau.  |              |
| Ausführliches Lehrbuch der pharmac. Chemie. bearbeitet von Dr. Ernst Schmidt, ordentl. Professor der pharmaceut. Chemie und Direktor des pharmacchem. Instituts der Universität Marburg, Nachträge" d. Pharmacopoea | the control of the co | Köhler's Medizinalpflanzen Kommentar der siebenten Ausgabe der österreich. Pharmakopöe. Ein Handbuch für Apotheker, Sanitätsbeamte und Ärzte, bearbeitet von Dr. Fr. C. Schneider. Ministerialrat und Professor, | Seite<br>911 |
| austriaca editio VII, von Karl Kreuz  Dienatürlichen Pflanzenfamilien nebst ihren Gattungen und wichtigeren Arten, von A. Engler und K. Prantl  |  | und Dr. Aug. Vogl, Hofrat und Professor,   |              |

Alle Beiträge für das "Archiv" sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstraße No. 3/4, einzusenden.

### Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespalteue Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des "Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.



## ARCHIV DER PHARMACIE.

27. Band, 19. Heft.

### A. Originalmitteilungen.

### Über Chloroform.

Von C. Schacht.

Durch die "Beiträge zur Prüfung und Reinigung der käuflichen Chloroformsorten" von C. Schwarz und Dr. Hans Will (Pharm. Zeit. 1888, p. 551), deren Richtigkeit ich nicht anerkennen konnte (Apoth.-Zeit. 1888, p. 859, 908), welches Urteil Biltz (Apoth.-Zeit. 1889, p. 47) trotz der Ausführungen von C. Schwarz und Dr. Hans Will (Pharm. Zeit. 1888, p. 665, 691 und Apoth.-Zeit. 1888, p. 916) als ein durchaus zutreffendes erkannte, wurde ich zu einer Reihe von Versuchen veranlasst, über welche ich jetzt berichten möchte. Zunächst bin ich bestrebt gewesen, meine bereits vor Jahren ausgesprochene Ansicht (Pharm, Zeit. 1882, p. 690, und 1883, p. 80), daß aus Handelschloroform durch einmalige Destillation aus dem Wasserbade ein Chloroform erhalten wird, welches sich wie Chloralchloroform verhält, nochmals durch Versuche zu beweisen, weil C. Schwarz und Dr. Hans Will (Pharm. Zeit. 1888, p. 552, und Apoth.-Zeit. 1888, p. 918) u. a. sagen, daß "allem Anscheine nach etwa vorhandene Amylverbindungen durch Rektifikation aus dem Chloroform nicht vollständig entfernt werden könnten". Ich unterwarf 1 kg Rohchloroform, von welchem Schwefelsäure sofort gefärbt wurde, am 21. März 1889 der fraktionierten Destillation und erhielt:

- a) einen trüben Vorlauf, welcher, nach Vorschrift der Pharm.
   Germ. II. geprüft, Schwefelsäure nicht sofort, aber nach
   24 Stunden wenig fürbte und am 16. April sich kaum zersetzt
   zeigte;
- b) ein mittleres Destillationsprodukt, welches am 16. April sich noch indifferent gegen Schwefelsäure zeigte, aber stark zersetzt war, und

c) einen Destillationsrückstand, welcher Schwefelsäure sofort stark färbte.

Das Ergebnis dieser fraktionierten Destillation bewies:

- dass man durch einmalige Destillation von 1 kg Rohchloroform ein Produkt erhält, welches sich vom 21. März bis 16. April d. J. indifferent gegen Schwefelsäure zeigt, und dass
- 2. je weniger indifferent ein Chloroform gegen Schwefelsäure ist, um so widerstandsfähiger dasselbe ist, d. h. um so langsamer die Zersetzung durch Licht und Luft eintritt.

Die Pharm. Germ. II. schreibt vor, daß man auf 20 g Chloroform 15 g Schwefelsäure nehmen soll. Je mehr Säure man nimmt, um so schneller tritt die Zersetzung des Chloroforms ein.

- a) 20 g Chloroform, Marke E. H., indifferent gegen Schwefelsäure, vom spez. Gewicht 1,4830 bei 160 C., also mehr als 1 Proz. Alkohol enthaltend, und 15 g Schwefelsäure gaben nach  $51/_2$  Tagen starke Reaktionen auf Silbernitrat- und Jodzinkstärkelösung, während
- b) dasselbe Chloroform, mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure behandelt, bereits nach 4 Tagen dieselben Reaktionen zeigte.
- c) Chloralchloroform verhielt sich ebenso. Je mehr Säure vorhanden war, um so schneller wird der schützende Alkohol entfernt.
- d) 20 g Chloroform, von J. D. Riedel bezogen, nicht indifferent gegen Schwefelsäure, vom spez. Gewicht 1,4847 bei 16° C., über 1 Proz. Alkohol enthaltend, mit 20 g Schwefelsäure behandelt, zeigte sich erst nach 13 Tagen zersetzt, dagegen waren
- e)  $20~{
  m g}$  desselben Chloroforms, mit nur  $15~{
  m g}$  Schwefelsäure behandelt, nach  $34~{
  m Tagen}$  noch nicht zersetzt.
- f) Gleiche Volumina von Chloroform des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim (spez. Gewicht 1,4824 bei 180 C., 1 Proz. Alkohol enthaltend, nicht indifferent gegen Schwefelsäure) und Schwefelsäure zeigten nach 52 Tagen keine Zersetzung bei starker Färbung der Säure, während
- g) Chloroform von Stahmer, Noack & Co. in Hamburg, vom spez. Gewicht 1,4804 bei 180 C., 1 Proz. Alkohol enthaltend, indifferent gegen Schwefelsäure, sich bald in voller Zersetzung befand.

Aus diesen Versuchen geht also weiter hervor, das der dem Chloroform beigemischte und die Schwefelsäure färbende Körper die Zersetzbarkeit desselben verzögerte. Man hat nun angenommen, das Amylverbindungen es in erster Linie wären, welche die Färbung der Säure bewirkten, und so lag es nahe, dies durch Versuche zu beweisen. Ich habe daher 50 g reines, alkoholfreies Chloroform mit je 0,5 g reinem Äthyl- und 0,5 g reinem Amylalkohol versetzt und sowohl von diesen beiden Mischungen, als auch von reinem, alkoholfreien und von reinem, alkoholfreien, aber zersetzten Chloroform je 20 g mit je 15 g Schwefelsäure unter Berücksichtigung aller üblichen Vorsichtsmaßregeln in mit Glasstöpsel versehenen Glascylindern, welche bis auf ein Viertel ihres Volumens von der Mischung angefüllt waren, auf einander einwirken lassen. Der Äthyl- und der Amylalkohol waren aus dem äthylschwefelsauren und aus dem amylschwefelsauren Kalium dargestellt.

Ich fand nun, dass in mit 0,5 g Amylalkohol versetzten 850 g reinem alkoholfreien Choroform der erstere durch Schwefelsäure nachgewiesen werden konnte, wenn man 20 g der Mischung mit 15 g Schwefelsäure 48 Stunden lang stehen liefs. Die Mischung von 850 g reinem Chloroform und 0,5 g Amylalkohol wurde am 15. Februar d. J. bereitet und zeigten sich 20 g mit 15 g Schwefelsäure zusammengebracht noch am 28. März d. J. unzersetzt. Es genügen demnach 0,058 Proz. Amylalkohol, um das reine, alkoholfreie Chloroform vor Zersetzung zu schützen, und hieraus könnte man den Schluss ziehen, dass der durch einmalige Rektifikation aus nur 1 kg Rohchloroform erhaltene, gegen Schwefelsäure vollständig indifferente Teil mindestens noch weniger als 0,058 Proz. Amylalkohol enthalten müßte. Dagegen waren 500 g reines, alkoholfreies Chloroform, welche am 19. April d. J. mit 0,5 g reinem Äthylalkohol gemischt waren, bereits am 27. April zersetzt. 1/10 Proz. Äthylalkohol schützte demnach das reine Chloroform nur 7 Tage vor Zersetzung, während 0,058 Proz. Amylalkohol genügten, dasselbe Chloroform vom 28. März bis 16. April zu schützen. Da in dem Gärungsamylalkohol, welcher hier in Frage kommt, verschiedene Alkohole enthalten sind, so habe ich Mischungen von reinem, alkoholfreien Chloroform mit reinem Methyl-, Propyl- und Isobutylalkohol mit Schwefelsäure wie gewöhnlich behandelt, um zu erfahren, welcher von diesen Alkoholen der Schwefelsäure gegenüber am empfindlichsten ist und zu gleicher Zeit das reine Chloroform am längsten vor Zersetzung schützt. Je 50 g reines, alkoholfreies Chloroform wurden mit je 0,5 g Methyl-, Propyl- und Isobutylalkohol gemischt. Von den mit 0,5 Methylalkohol versetzten 50 g hatten 20 g mit 15 g Schwefelsäure behandelt, letzteren nach 5 Tagen nicht gefärbt, desgleichen nicht unter denselben Verhältnissen nach 48 Stunden 20 g eines Gemisches von 300 g reinen

Chloroforms mit 0,5 g Propylalkohol und desgl. nicht nach einer Stunde 20 g eines Gemisches von 2000 g reinen Chloroforms mit 0,5 g Isobutylalkohol. Nach drei Stunden trat eine sehr schwache Färbung ein, d. h. also bei einem Gehalt von 0,025 Proz. Isobutylalkohol. Am 26. Juli d. J. war die mit reinem Chloroform behandelte Säure noch ungefärbt, das Chloroform zersetzt, dagegen die mit der 0,025 Proz. Isobutylalkohol enthaltenden Mischung zusammengebrachte Säure bräunlich gefärbt, das Chloroform aber nicht zersetzt. 20 g von den mit je 0,5 g und 0,25 g reinem Methylalkohol versetzten 50 g reinen Chloroforms am 4. Mai mit 15 g Schwefelsäure zusammengebracht, waren am 13. Mai zersetzt, die Schwefelsäure war nicht gefärbt, dagegen waren 20 g Chloroform, welches in 200 g 0,5 g Propylalkohol, also 0,25 Proz., enthielt und an demselben Tage mit Schwefelsäure zusammengebracht war, am 13. Mai noch nicht zersetzt, während die Schwefelsäure gefärbt war.

Den Herren G. A. F. Kahlbaum in Berlin und E. Heuer in Cotta bei Dresden sage ich auch hier nochmals meinen verbindlichsten Dank für die freundliche Überlassung von Untersuchungsmaterial.

### Zur Wertbestimmung der Blatta orientalis.

Von Ludwig Reuter.1

Die therapeutische Anwendung der Tarakanen oder Schwaben — der Blattae orientalis unserer Apotheken —, welche vor Jahren infolge der erzielten vorzüglichen Resultate ein gewisses Aufsehen erregten, ging immer mehr zurück, wohl hauptsächlich deshalb, weil das vorhandene Material in gepulvertem Zustande nicht selten ganz wirkungslos war.

Th. Husemann hat vor einer Reihe von Jahren<sup>2</sup> auf dieses Stiefkind unserer Materia medica gelegentlich der Kritik einer Fassung der damals zur Aufnahme in die Pharmakopöe bestimmt gewesenen Blattae aufmerksam gemacht und sich ein Verdienst erworben, indem er feststellte, daß — entgegen den von anderer Seite aufgestellten Be-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Mitteilung, erstattet in der Abteilung "Pharmacie" der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte 1889.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Pharm. Ztg. No. 43 v. 31. Mai 1882, p. 318...

hauptungen — die deutsche Schabe oder Tarakane dieselbe Species — Periplaneta orientalis Burm. — sei, welche zuerst die russische Volksmedizin, und durch die Studien von Bogomolow veranlaßt, auch die wissenschaftliche Medizin Rußlands und anderer Kulturländer mit gutem Erfolge gegen Wassersucht anwandte.

Wie schon erwähnt, hat man in den letzten Jahren meist nur von Misserfolgen bei der therapeutischen Anwendung unserer Blattae gehört, es muste also eine besondere Ursache hierfür vorliegen, nachdem früher die Erfolge als ausgezeichnete gerühmt worden waren.

Dieser Umstand gab Veranlassung, zunächst die Handelsware zu prüfen, um festzustellen, ob vielleicht dieselbe infolge ihrer Minderwertigkeit die Ursache der Mißerfolge war. Durch Vermittelung von Laien wurden anonym aus verschiedenen Apotheken und Drogenhäusern Europas gepulverte Blattae bezogen. Einige Sorten davon, darunter zwei von Drogenhäusern, waren in der That in einer Weise minderwertig und zersetzt, daß es freilich nicht zu verwundern ist, wenn bei der Anwendung derselben die spezifische Blattawirkung ausblieb. Zur Kontrolle der Handelssorten bedurfte es eines Standardpräparates, welches ich mir mit Hilfe der Ochs-Kohl'schen Fallen¹ leicht in hinreichender Menge verschaffen konnte. Die mit der Falle lebend gefangenen Tarakanen wurden mit Äther betäubt bezw. getötet, bei einer 60°C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet und dann gepulvert.

10 Stück frisch gefangener großer Tarakanen wogen 7,45 g, verloren beim Trocknen bei 110° C. 5,40 g, enthielten also 73,40 Proz. Feuchtigkeit. Der wässerige Auszug von 1 g Blatta mit 9,6 Proz. Feuchtigkeit reagierte stark sauer und bedurfte 23 ccm  $\frac{N}{100}$  Alkali zur Neutralisation. Dieser saure Körper der Tarakanen ist die von Tschernischew zuerst dargestellte Blattasäure, welche in Wasser und Weingeist löslich, in Äther unlöslich ist. Nach meinen Versuchen ist dieselbe bis zu 110° C. nicht flüchtig, denn nach dem Erhitzen der Blattae auf 110° C. bis zur Gewichtskonstanz wurden für den wässerigen Auszug genau so viel Kubikcentimeter  $\frac{N}{100}$  zur Sättigung gebraucht, wie für bei 60° C. getrocknete Blattae.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Aus der Thonwarenfabrik St. Ingbert (Pfalz), Musterschutz No. 34 242.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Der Aschengehalt der Blattae beträgt 5,97 Proz.

An Petroläther gaben meine Standard-Blattae 16,42 Proz. eines fetten Öles ab, aus welchem sich nach kurzem Stehen weiße, amorphe, bei 50°C. schmelzende Massen — wahrscheinlich eine animalische Wachsmodifikation vorstellend — ausschieden. Die Masse erwies sich als unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Chloroform und Alkohol. Eine alkoholische Lösung reagierte sauer, auf Zusatz von Wasser schied sich der Körper in weißen Flocken wieder ab.

Nach der Extraktion der Blattae mit Petroläther entzog Äther nur noch 0,78 Proz. fettes Öl, Alkohol absolutus 5,12 Proz., Wasser 11 Proz. eines braunen Extraktes. Der in Alkohol absolutus lösliche Anteil entwickelte beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge und Chloroform den charakteristischen Geruch des Isonitriles; nachdem das alkoholische Extrakt in Alkohol gelöst, mit Schwefelkohlenstoff (zur Bildung des sulfocarbaminsauren Salzes der Base), dann mit wässeriger Quecksilberchloridlösung erwärmt war, wurde Senfölgeruch beobachtet. Beide eben erwähnten Reaktionen hat A. W. Hofmann als Identitätsreaktionen für die Gruppe der Monamine angegeben, und spricht das Eintreten derselben für die Entstehung eines Monamins aus dem alkoholischen Auszuge der Blattae nach vorheriger Erschöpfung derselben mit Petroläther und Äther.

10 g gepulverter Blattae mit 9,6 Proz. Feuchtigkeit mit Kalilauge der Destillation unterworfen, gaben ein Destillat von stark alkalischer Reaktion und trimethylaminartigem Geruche, welches 35,2 ccm  $\frac{N}{10}$  Salzsäure zur Neutralisation bedurfte.

Das Destillat wurde durch Quecksilberchlorid weiß gefällt; mit Platinchlorid trat Trübung ein und nach einigen Stunden hatte sich ein Platindoppelsalz in schönen, durchsichtigen Krystallen abgeschieden, welche bei mikroskopischer Prüfung als dem rhombischen Systeme angehörig erkannt wurden.

Die Platinbestimmung gab folgende Werte:

Nach diesen Zahlen ist das Monamin der Blattac als Trimethylamin anzusprechen.

Äther für sich allein entzog den Blattae 18 Proz. fettes Öl, aus welchem sich gleiche Massen von gleichem Schmelzpunkte ausschieden, wie aus dem Rückstande des Petrolätherauszuges.

Alkohol absolutus für sich allein entzog den Blattae 21,86 Prozeiner Masse, welche sich beim Stehen schied in fettes Öl (15,5 Proz.), braunen Extraktivstoff 5 Proz. und eine kleine Menge einer krystallinischen Substanz. Letztere ist offenbar das von Bogomolow dargestellte Antihydropin oder Tarakanin, welches für den wirksamen Stoff der Blattae angesehen, von Kaprianow und Bogomolow in einer russischen Klinik therapeutisch geprüft, aber in sieben Fällen, in welchen man es anwandte, als wirkungslos erkannt wurde.

Gleiche Teile Blattae und gebrannten Kalkes gemischt entwickelten nach Zusatz von Wasser eine beträchtliche Menge Ammoniak, so dafs darüber gehaltenes rotes Lackmuspapier intensiv gebläut wurde.

Die Untersuchung der Blattae des Handels führte zu folgenden Resultaten:

Sieben Sorten waren normal hinsichtlich ihres Geruches, des Verhaltens zu blauem Lackmuspapier bezw. des Verbrauches an  $\frac{N}{100}$  Alkali; auch gaben dieselben an Äther eine beträchtliche Menge fetten Öles ab, freilich in keinem Falle so viel wie das Standardpräparat. Drei Sorten waren total zersetzt, was schon an der stark alkalischen Reaktion und dem intensiven Geruche nach Trimethylamin erkannt wurde, auch gaben dieselben an Äther nur sehr wenig fettes Öl — etwa den fünften Teil als bei den normalen Blattae — ab. Zwei Sorten endlich waren offenbar durch Erwärmen vom anhaftenden Geruche nach Trimetylamin befreit worden, bevor dieselben in meine Hände gelangten, wurden aber doch an der alkalischen Reaktion und dem geringen Gehalte an fettem Öle als zersetzt erkannt.

Aus der Tabelle (siehe folgende Seite) sind die genaueren Daten über das Verhalten sämtlicher untersuchten Blattaesorten zu ersehen.

Überblicken wir die Resultate der Untersuchungen, so werden wir zur Erkenntnis geführt, daß besonders folgende Punkte für die Wertbestimmung der Blattae von Wichtigkeit sind:

- 1. Das Verhalten zu Lackmus; alkalisch reagierende Blattae sind immer als zersetzt zu verwerfen.
- 2. Der Gehalt an fettem Öle; derselbe kann je nach der den Tarakanen zur Verfügung stehenden Nahrung schwanken, doch wurde derselbe in normalen Sorten in keinem Falle unter 12 Proz. gefunden. Zersetzte Blattae enthalten nie mehr als 4 Proz., höchstens 5 Proz. fettes Öl.

3. Der Geruch; derselbe kommt in letzter Linie in Frage, nachdem beobachtet wurde, daß zersetzte Blattae durch Erwärmen vom Trimethylamingeruche befreit worden waren; jedenfalls müssen die Blattae frei von jedem widerlichen Geruche sein und dürfen nicht unangenehm riechen.

| No.           | Reaktion<br>des<br>wässerigen<br>Auszuges | Feuchtigkeitsgehalt | Für den wässerigen Für den wässerigen ger Auszug aus 1 g Blatta | eu-<br>ation | Ātherextrakt  | Nach der Extraktion mit Äther auf 1 g verbraucht $^{1}_{l_{100}}$ -Normalalkali (auf Trockensnbstauz berechnet) | Farbe          | Kon-<br>sistenz    | Geruch                        |
|---------------|---|---------------------|---|--------------|---------------|---|----------------|--------------------|-------------------------------|
| Stan-<br>dard | sauer                                     | Proz. 9,6           | 23,0  | 25,0         | Proz.<br>18,0 | 30,4  | bräun-<br>lich | lockeres<br>Pulver | normal                        |
| 1.            | sauer                                     | 8,75                | 25,0  | 27,0         | 12,2          | 30,7  | grau-<br>braun | locker             | normal                        |
| 2.            | sauer                                     | 9,0                 | 24,0  | 26,3         | 13,3          | 30,3  | grau-<br>braun | locker             | normal                        |
| 3.            | sauer                                     | 8,9                 | 21,0  | 23,0         | 12,6          | 24,0  | grau-<br>braun | locker             | normal                        |
| 4.            | sauer                                     | 8,0                 | 20,2  | 22,0         | 14,0          | 25,0  | grau-<br>braun | locker             | normal                        |
| 5.            | sauer                                     | 8,0                 | 23,0  | 25,0         | 13,1          | _   | grau-<br>braun | locker             | normal                        |
| 6.            | sauer                                     | 10,0                | 24,5  | 27,2         | 14.5          |   | bräun-<br>lich | locker             | normal                        |
| 7.            | sauer                                     | 4,0                 | 26,1  | 27,0         | 15,0          | 31,7  | bräun-<br>lich | locker             | normal                        |
| 8.            | stark<br>alkalisch                        |                     | _   | _            | 3,8           | ·   | grau           | klumpig            | stark nach Tri-<br>methylamin |
| 9.            | alkalisch                                 | _                   | _   |              | 4,2           | _   | grau-<br>braun | klumpig            | nach Tri-<br>methylamin       |
| 10.           | alkalisch                                 | _                   |   | -            | 3,5           | -   | grau-<br>braun | klumpig            | nach Tri-<br>methylamin       |
| 11.           | alkalisch                                 | _                   | _   |              | 4,5           | _   | grau-<br>braun | gleich-<br>mäfsig  | geruchlos                     |
| 12.           | alkalisch                                 |                     | _   | -            | 3,0           | _   | grau           | gleich-<br>mäfsig  | geruchlos                     |

Herr Medizinalrat Dr. Merkel hat sich in liebenswürdigster Weise bereit erklärt, mit meinem Standardpräparate im Krankenhause zu Nürnberg therapeutische Versuche anzustellen, und wird es von hohem Interesse sein, zu ersehen, ob die von mir präparierten Blattae die spezifische Blattawirkung zeigen.

Wenn die Versuche zu Gunsten der Blattae sprechen, dann ist bei der Bedeutung eines gut wirkenden Hydragogums die Möglichkeit einer künftigen Wiederaufnahme derselben in die Pharmakopöe nicht ausgeschlossen, und wir nehmen daher Veranlassung, auf Grund unserer Untersuchungen folgende Fassung des Artikels "Blatta orientalis" vorzuschlagen:

#### Blatta orientalis.

Periplaneta orientalis Burm. (Schaben, Tarakanen).

Das leichte, trockene, schuppige, sich fettig anfühlende Pulver der männlichen und weiblichen Tiere, von grauer bis graubrauner Farbe und nicht unangenehmem, weinigem Geruche. 1 g des Pulvers mit 2 g höchst reiner Tierkohle und 50 g kalten Wassers angerührt, muß nach öfterem Umschütteln und halbstündiger Maceration ein fast farbloses, nur schwach gelblich gefärbtes Filtrat geben, welches mindestens 20 ccm ½00-Normalalkali zur Neutralisation bedarf, wenn die Blattae nicht mehr als 10% Feuchtigkeit enthalten.

An Äther muß das Blattapulver mindestens 10 Proz. eines fetten, braungelben Öles abgeben, aus welchem sich nach kurzem Stehen weiße Massen ausscheiden.

Mit gleichen Teilen trockenen Ätzkalkes gemischt, entwickele sich nach Zusatz von Wasser Ammoniak, so daß darüber gehaltenes angefeuchtetes rotes Lackmuspapier intensiv gebläut wird.

Zum Schlusse erlaube ich mir, Herrn Prof. Dr. F. A. Flückiger für die mir zur Verfügung gestellte Litteratur meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

### Zur Geschichte des Eucalyptus-Honigs.

Von Apotheker Ludwig Reuter, Heidelberg.

Guilmeth, ein französischer Reisender, war es, welcher auf seinen Forschungsreisen im Innern des australischen Kontinentes zuerst die Beobachtung gemacht haben will, daß eine gewisse Bienenart — Apis

mellifica var. nigra — in Höhlungen von Eucalyptusbäumen, welche in ihrer australischen Heimat eine Höhe von 80 bis 120 m erreichen, Honig erzeuge bezw. niederlege. Derselbe Reisende ließ einen solchen Eucalyptusbaum von 20 m Durchmesser umhauen und fand in den Bienenstöcken große Mengen Honig. Als Bestandteile dieses in Paris untersuchten Honigs wurden 17,1 Proz. Eucalyptol, Eucalypten, Terpen, Cymol, sowie andere riechende und harzige Substanzen gefunden.

Dr. Caraman, ein zweiter Franzose, dessen Name zu dem mysteriösen Eucalyptus-Honig in enger Beziehung steht, teilt aus eigenen in Australien angestellten Beobachtungen mit, dass die Eingeborenen sich des Honigs gegen Krankheiten vielfach bedienen, und erstattete der Académie des sciences Bericht über den therapeutischen Wert desselben. Nach Caraman soll der Eucalyptus-Honig 61.1 Proz. Zucker enthalten. stark nach Eucalyptus riechen und schmecken, eine tief orangene Farbe besitzen, sich leicht in Wasser, ebenso in Mich, Wein, weniger in Alkohol lösen und sehr schwer in Gärung übergehen. Der Aschengehalt wurde zu 0,18 Proz., der Wassergehalt zu 21,56 Proz. gefunden. Caraman empfiehlt nun das Produkt gegen eine Anzahl Krankheiten, teilt eine Reihe von Heilungsfällen mit und berichtet schließlich, dass Versuche, künstlichen Eucalyptus-Honig zu erzeugen, mißlangen, da Eucalyptus-Öl sich mit französischem Landhonig nicht mischen lasse, sondern sich wieder abscheide. Guilmeth endlich ist der Ansicht, dass nur die Apis mellifica var. nigra auf Eucalyptusbäumen Honig zu erzeugen vermöge und Versuche, französische Bienen zur Erzeugung von Honig auf in Südfrankreich kultivierten Eucalyptusbäumen zu veranlassen, nicht gelingen dürften.

Soweit die französischen Forscher,

Nicht überraschen konnte es nach diesen glaubwürdig erscheinenden Mitteilungen, die von Männern der Wissenschaft unseres Nachbarlandes ausgingen, daß auch deutsche Gelehrte, deutsche Ärzte der Sache näher traten. In der That war es ein angesehener Arzt einer nicht unbedeutenden Stadt Norddeutschlands, welcher in einer Broschüre den therapeutischen Wert des Eucalyptus-Honigs eingehend beleuchtete und — offenbar überzeugt von der Reellität des Produktes — dasselbe auß wärmste empfahl. In derselben Stadt hatte sich denn auch bald "das erste australische Eucalyptus-Honig-Importgeschäft" aufgethan und dasselbe nützte die Broschüre des Arztes zu Reklamezwecken in ausgedehntem Maße aus. Mit etlichen Phrasen wurde, und wird heute

noch, das "Naturprodukt" (?!) dem Laien angepriesen und, wie dies heutzutage üblich, durch Mitteilung einer Analyse — als ob jemals ein solcher Honig konstant in seiner Zusammensetzung sein könnte — die Echtheit des "Naturproduktes" bekräftigt und vor Verfälschung gewarnt.

Außerordentlich überraschen mußte es daher, als im Februar dieses Jahres das "Australian Journal of Pharmacie" eine Mitteilung brachte, welche wir. wörtlich aus dem Englischen übersetzt, hier wiedergeben:

"Eucalyptus-Honig — dies ist der neueste australische Betrug, das Präparat soll ein natürliches Produkt sein, erzeugt und gesammelt von wilden Bienen auf Eucalyptusbäummen. Wir haben ein Muster dieses mysteriösen Produktes geprüft und stehen nicht an, zu erklären, daß es eine mechanische Mischung aus dem ätherischen Öle der Eucalyptusblätter und gewöhnlichem Honig ist . . . .; es ist uns nicht möglich, über die Natur der ursprünglich als entdeckt angegebenen Substanz Mitteilung zu machen; über den in Sydney produzierten Eucalyptus-Honig dagegen, welcher als Naturprodukt ausgegeben wird, kann kein Zweifel bestehen hinsichtlich seiner Herkunft und Bereitungsweise. Wir fürchten, daß der gelehrte Dr. Caraman das Opfer eines Betruges geworden ist."

Auf dieses offene Wort des australischen pharmaceutischen Fachblattes hin machten auch deutsche pharmaceutische Blätter entschieden Front gegen den Eucalyptus-Honig. Der deutsche Arzt ließ die Angriffe gegen das von ihm protegierte "Naturprodukt" nicht auf sich sitzen, er drohte mit Prozessen denen, welche den Eucalyptus-Honig als "Schwindelmittel", als schwindelhaftes Geheimmittel zu bezeichnen wagten.

Der Berichterstatter dieses hielt es für das Beste, sich in der Sache an denjenigen zu wenden, welcher auf diesem Gebiete als der Kompetenteste erschien. Der beste Kenner und Erforscher der Flora des australischen Kontinentes, zugleich der berühmteste Eucalyptologe der Jetztzeit, welcher seit 42 Jahren ununterbrochen auf dem australischen Kontinente nur der Erforschung der australischen Pflanzenwelt lebt, 1 teilt in einem Briefe aus Melbourne vom 1. August cr. unter anderem mit, daß er während seines 42 jährigen Aufenthaltes in Australien keinen

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Auf besonderen Wunsch des verdienten Forschers und Gelehrten übergehen wir den Namen desselben.

natürlichen Honig gesehen habe, welcher einen starken Geruch und Geschmack von Cajeput- oder Eucalyptus-Öl hatte und daher auch keine Veranlassung zu einer therapeutischen Anpreisung desselben vorlag. Da ferner in der winterlosen Zone der Eucalypten Pflanzen aus sehr vielen Pflanzenfamilien Nektar und Pollen für Honig liefern, so gehört die Existenz eines ausschliefslichen Eucalyptus-Honigs zur Unmöglichkeit.

Wir schließen unsere Mitteilungen über den mysteriösen Eucalyptus-Honig, welchen australische Kollegen in nicht mißzuverstehender Weise charakterisiert haben, und geben uns der Hoffnung hin, daß dem Verschleiß dieses zweifelhaften Produktes sowie der Propaganda für dasselbe in Deutschland von Seite der Regierungen, bezw. der Ortsgesundheitsräthe, in Bälde ein Ende gemacht wird.

#### Pharmacie bei den alten Kulturvölkern.

Von Apotheker Dr. Berendes in Goslar am Harz. (Fortsetzung.)

Zimt (χυννάμωμον) und Cassia (χασίο). Wie früher bereits bemerkt, soll das Cinnamomum der Alten unsere Muskatnufs, der Same von Myristica fragrans Stouttnyn sein. Theophrast aber und Dioskorides halten beide für Rinden von Sträuchern; utrumque esse fruticem haud magnum sed qualis nitex est, sagt der erstere, 1 und unterscheidet zwei Arten, den schwarzen und weißen Zimt. Dioskorides beschreibt von beiden mehrere Arten, aus denen man Cassia lignea, C. Cinnamomum und Canella alba herausfinden will. Jedenfalls beruhen die Angaben beider nicht auf eigener Anschauung, sondern auf den Berichten anderer Reisenden. Auffallen muß übrigens die Bemerkung des Dioskorides, dafs man in Ermangelung von Cinnamomum die doppelte Dosis Cassia nehmen solle.2 Plinius folgt den genannten Schriftstellern, gibt als die Heimat des Cinnamomum und der Cassia Äthiopien an, die letztere wachse in der Nähe der Zimtfelder. Von dem besten Zimt kostete das Pfund 1000 Denare (ungefähr 6370 Mark), und dieser Preis stieg später sogar, wegen der Verwüstung der Zimtfelder durch Brand, auf

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Theophr. hist. plant. IX. 5 (1).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Dioscor. mat. med. I. 11, 12.

1500 Denare.¹ Die hauptsächlichste Anwendung finden Cinnamomum und Cassia bei Krankheiten der Gebärmutter zu Räucherungen und Klystieren, doch werden die Früchte der Cassia auch zu Tränken gegeben.²

Salbei ( $\dot{\epsilon}\lambda i\sigma\varphi\alpha xo\nu$ ) wird von den meisten Botanikern auf Salvia offic. L. bezogen, man bereitete daraus Gurgelwasser und Bähungen.

Hysop (ὅσωπος) der Griechen soll nach Sitthorp Satureja Juliana sein, die auf Kreta und dem Peloponnes häufig wächst; 4 Minze (μένθη), Thymos (θύμος). 5

Der Diptam (δίαταμνος, Origanum Dictamnus L.) stand wegen seiner spezifischen Wirkung auf den Uterus in hohem Ansehen; zwei Obolen in Wasser zerrieben oder eine Obole Dictamnus und Myrrhe mit zwei Obolen Anis bildeten ein geschätztes Mittel, um die Geburt zu beschleunigen. 6

Doste (ὀρίγανον) wurde bei Lungenkrankheiten frisch und getrocknet mit Honig empfohlen; die Hämorrhoidarier sollen keine scharfen Mittel außer Doste anwenden; auch diente er vielfach äußeren Zwecken. <sup>7</sup> Für das Hippokratische Mittel hält man Origanum heracleoticum oder creticum. Jedenfalls hat die Doste der Alten ein sehr scharfes Prinzip gehabt, denn ὀρίγανον βλέπτευν heißt das Gesicht verziehen, wie wenn man Doste gegessen hat.

Calamintha  $(z\alpha\lambda\alpha\mui\nu\theta\eta)$ , eine unbestimmte Pflanze, welche entweder für Melissa Calamintha oder für Mentha aquatica gehalten wird.

Wermut  $(\hat{a}\psi \hat{\nu}\nu \partial \omega \nu)$  war den Hippokratikern ein vortreffliches Mittel wider die Gelbsucht in Tränken und Bähungen, sie benuzten die Wurzel und den Saft. §

Beifus (ἀρτεμίσια), ein in Frauenkrankheiten viel gebrauchtes Mittel, man-nahm die Wurzel und das Kraut. <sup>9</sup> Dioskorides beschreibt drei Arten, welche die Botaniker auf Artemisia arborescens, campestris und spiccata beziehen. <sup>10</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Plin. h. nat. XII. 19 (42).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de nat. mul. 29; de morb. mul. II. 63, 74; de superfoet. 20.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de nat. mul. 10, 101; de morb. mul. II. 16, 62; de affect. 37.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> de morb. III. 23, 25.

 $<sup>^{5}</sup>$  de nat. mul. 24, 29; de morb. mul. I. 101, 100,  $\Pi$ . 26.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> de nat. mul. 29; de morb. mul. II. 108.

<sup>7</sup> de intern. affect. 8, 10; de ulcer. 7; de vict. acut. 67.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> de nat. mul. 8-60; de morb. mul. I. 29, 73, II. 31.

<sup>9</sup> de nat. mul. 29; de morb. mul. I. 100; do superfoet. 22.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Dioscor. mat. med. III. 155.

Koloquinte (χολοχονθίς ἀγρίη) wird für Cucumis Colocynthis L. gehalten. Die Hippokratischen Ärzte wenden sie fast nur an bei Uterusinjektionen und Pessarien an.1

Baccaris (βάχχαρις) wird von einigen Botanikern für eine Valeriana, von anderen für Gnaphalium sanguineum oder auch Geum urbanum gehalten. Der Wurzel, welche einen angenehmen, schwach zimtähnlichen Geruch hat, bedienten sie sich bei Krankheiten des Uterus, auch bereiteten sie daraus eine wohlriechende Salbe, βαχχάριον, Ung. baccarinum.<sup>2</sup>

Euanthemum (εδάνθημον, εδ-ἄνθημις). Die Feststellung der Identität dieser Pflanze würde kaum möglich gewesen sein, wenn nicht Galle bemerkte, daß Euanthemum und Anthemis gleichbedeutend wäre. Nach Ansicht mehrerer Botaniker des vorigen Jahrhunderts (Joh. Roellius aus Soissons) soll es unsere liebe Bekannte, die Kamille, sein. Dioskorides nennt sie auch Leucanthemon, Eranthemon, Chrysocomen, Chamaemelon (Euanthemon hat er nicht) und beschreibt sie so, daß man die Matricaria sehr wohl darunter verstehen kann. Der Name Kamille ist jedenfalls aus dem griechischen Chamaemelon durch Korruption entstanden. Ihm folgt fast wörtlich Plinius. Sie erfreute sich im Altertum nicht ihrer jetzigen Beliebtheit, sondern sollte nur Menstruationsstörungen beseitigen. 5

Seetang (βροῦν θαλάσσιον). Es ist wohl keine bestimmte Pflanze damit gemeint, sondern irgend welches Seegewächs,  $\partial$  ἐπὶ τοῦς ἰχθύους ἐπιβάλλουσιν, das sie über die Fische werfen. Man gebrauchte denselben zu Umschlägen.  $\delta$ 

Alant (ἐλένιον), <sup>7</sup> Hyposelinon (ὑποσέλινον, Smyrnium Olusatrum L.), Meerfenchel (κρύθμον, Chrithmum maritimum L.), Hippomarathon (ὑππομάραθον, Cachrys Sicula L.), Daucos (ὁαῦκος, Athamantha Cretensis), <sup>8</sup> Dill (ἄνηθον).

Staphylinos (σταφύλινος), die Pastinaca erratica des Plinius. 9 Sib-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> de morb. mul. I. 30, 31, 118; de nat. mul. 29; de superfoet. 12.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de nat. mul. 6.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> explorat. voc. Hippocr. edit. Franz, p. 474.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Dioscor. mat. med. III. 139.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de nat. mul. 29; de morb. mul. I. 101.

<sup>6</sup> de nat. mul. 23; de morb. mul. I. 82.

<sup>7</sup> de nat. mul. 29.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> de vict. acut. 55.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Plin. h. nat. XX. 5 (15).

thorp hat die beiden Arten derselben als Daucus guttatus und Daucus carota bestimmt.

Seseli (σέσελι) lieferte den Hippokratikern ein die Geburt beschleunigendes Mittel.¹ Gleichzeitig wird ein σέσελι μασσαλειστικόν (Seseli Massiliensis) genannt; man muß daher annehmen, daß dieses ein von den genannten verschiedenes ist. Dioskorides² zählt vier Arten auf:

1. Seseli Massiliense (S. tortuosum L.), 2. S. Aethiopicum (Bupleurum fructicosum L.), 3. S. Creticum (Ligusticum Austriacum L.) und

4. S. Peloponnesiacum oder Tordylium (Tordylium officinale Sprgl.); Plinius³ nennt nur die drei ersten unter dem Namen Sili, sagt aber später (XXIV. 19 (117) bei Tordylium: "est autem id semen Siselis", wodurch er einige Unklarheit in die Nomenklatur bringt. Welches von den drei Arten das in den Hippokratischen Büchern nicht näher bezeichnete Seseli ist, bleibt daher unentschieden.

Anis (ἄννησον) diente sowohl als Geschmackscorrigens als auch als Medikament gegen Gelbsucht und Hysterie. $^4$ 

Apium (σέλινον). Ob diese Pflanze das Apium Petroselinum L. oder A. graveolens ist, läßt sich mit genügender Sicherheit nicht behaupten. Wenn man die Beschreibungen des Theophrast, Dioskorides und Plinius und das, was sie ziemlich übereinstimmend von den Wirkungen sagen, vergleicht, so dürfte das σέλινον der Griechen nichts anderes als unsere Petersilie sein, wogegen das von ihnen so genannte Petroselinum eine ganz andere Pflanze wäre. Die beiden letzteren Schriftsteller berichten, daß sie an felsigen Orten in Macedonien wachse. 5 Die medizinischen Wirkungen beider sind die gleichen, urintreibend und in einigen Fällen in Frauenkrankheiten heilsam. 6 Plinius erzählt von der Petersilie (σέλινον), daß sie als bei den Todtenopfern gebräuchlich zum Würzen der Speisen nicht angewendet werde.

Fenchel (μάραθρον), in Griechenland wild wachsend, lieferte in der Wurzel, dem Samen und dem Saft ein Diureticum und Mittel gegen die Gelbsucht. Auch soll er die Eigenschaft besitzen, die Absonderung

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> de morb. mul. I. 56; de nat. mul. 29.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> mat. med. III. 52.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> h. nat. XX. 5 (18).

<sup>4</sup> de superfoet. 12; de nat. mul. 29; de morb. mul. I. 52.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Plin. hist. nat. XX. 12 (47); Dioscor. mat. med. III. 67.

<sup>6</sup> de int. affect. 18; de morb. mul. II. 6; do superfoet. 15.

der Muttermilch zu befördern und die Sehkraft der Augen zu schärfen. Er wurde in Tränken und Bähungen verordnet.<sup>1</sup>

Koriander (χορίαννον). Wurzel und Samen wurden als vorzügliches Magenmittel gerühmt, die Blätter aber dienten gegen die Gelbsucht.<sup>2</sup>

Mohrenkümmel (zόμινον, Cuminum Cyminum L.). Dioskorides beschreibt die in Äthiopien und Ägypten wild wachsende Pflanze als C. sativum und C. silvestre.<sup>3</sup> Plinius nennt ihn auch ammi.<sup>4</sup> Die Hippokratischen Ärzte legen den Früchten einen hohen Wert bei als Mittel gegen die Schwindsucht, Gelbsucht und bei Frauenkrankheiten.<sup>5</sup> Ein Hippokratischer Schriftsteller nennt ihn den königlichen Cumin, τὸ παρὰ βασιλεῖ λεγόμενον.<sup>6</sup>

Sion  $(\sigma i o \nu)$ , der knotige Wassermerk (S. nodiflorum L.); Thapsia  $(\vartheta a \psi i a)$  wurde häufig gegen Husten der Kinder, Diarrhöen, bei Lungenentzündung und Frauenkrankheiten innerlich und äußerlich gegeben.<sup>7</sup>

Panaces ( $\pi\acute{a}\nu aze\varsigma$ , Panacea). Panax, von  $\pi \check{a}\nu$  und  $\grave{a}ze\check{a}\sigma \partial a\iota$ , alles heilend, war, wie es scheint, bei den Alten die Bezeichnung für viele Pflanzen. Dioskorides zählt drei Species auf: 1. P. Asclepium, nach Sprengel's Meinung Echinophora tenuifol. L., 2. P. Heraclium, Pastinaca lucida L. (Geranium Robertianum), 3. P. Chironium Opoponax. Plinius hat noch mehrere Arten. Wie aus der Nomenklatur hervorgeht, wurde die Panacea gewissermaßen als Wunderkraut mit den Halbgöttern in Beziehung gebracht. Die letztere in Griechenland wachsende Art scheint das Heilmittel der Hippokratiker gewesen zu sein; sie diente gegen Leberund Zwergfellentzündungen und bei Frauenkrankheiten. 9

Amylum (ἄμολον), a und μόλη, ohne Mühle, nicht gemahlen, diente als Zusatz zum Klystier.  $^{10}$  Nach der Aussage des Plinius $^{11}$  wird der Insel Chios die Erfindung des Stärkemehls zugeschrieben, es galt für

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> de nat. mul. 8, 29; de morb. mul. II. 31, 73; de int. affect. 28; de morb. mul. I. 25.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de nat. mul. I. 91, 110; de int. affect. 38.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> mat. med, II. 58.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> hist. nat. XX. 14 (58).

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de superfoet. 15-20; de morb. mul. I. 30, 31; de vict. acut. 58.

<sup>6</sup> de tumorib. 4.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> de nat. mul. 29; de int. affect. 45.

<sup>8</sup> mat. med. III. 48.

<sup>9</sup> de vict. acut. 53; de nat. mul. 29.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> de morb. mul. II. 76.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> hist. nat. XVIII. 7.

das beste, weniger gut war das kretische und ägyptische. Die Stärke wurde aus Sommerweizen, auch aus Mais dargestellt.

Conyza (χόνυζα). Dioskorides beschreibt zwei Arten, eine männliche und weibliche, welche sich durch das Blatt hauptsächlich unterscheiden, indem das der weiblichen zarter, schmaler und verkürzter ist. Überdies hat die männliche einen starken, widerlichen Geruch. Galen fügt noch eine dritte Art hinzu, welche an feuchten Orten vorkommt und einen scharfen, unangenehmen Geruch hat, sie ist kleiner als die beiden ersten Species. Diese letztere ist unstreitig die der Hippokratischen Ärzte; denn die Pflanze soll nach Angabe eines Hippokratischen Schriftstellers immer zarte Blätter haben (de intern. affect. 47), dem Apium crispum ähnlich sein, in der Nähe des Meeres, an sandigen Orten wachsen und ihr Geruch kaum zu ertragen sein (de morb. mul. II. 63). Man hat sie auf Alant und auch auf Pulegium bezogen; gewiß ist sie aber nicht die wohlriechende Inula bifrons L., für welche sie Dierbach zu halten geneigt ist; sie heißt geradezu die übelriechende (δύσοσμος). Sie findet Anwendung bei Krankheiten der Gebärmutter. 2

Charien  $(\chi \acute{a}\rho\iota \epsilon \nu)$ , eine nicht zu bestimmende Pflanze; der Name bedeutet ein niedliches, feines Kraut; die Wurzel in Pessarien soll dazu dienen, den toten Fötus auszutreiben.

Ammoniacum ( $\partial \mu \mu \omega \nu i \alpha z o \nu$ ) und Galbanum ( $\chi \alpha \lambda \beta \dot{\alpha} \nu \eta$ ) fanden beide nur gegen Frauenkrankheiten und hysterische Zufälle Anwendung.

Silphium (σίλφιον). Der eingedickte Milchsaft dieser Pflanze war im Altertum überhaupt, bei den Hippokratikern insbesondere, eines der geschätztesten Mittel und wird in überaus vielen Krankheiten empfohlen. Dasselbe soll um 1000 v. Chr. von einem Aristaeus aus Prokonnesus in Griechenland eingeführt sein. Die Streitfrage, was das Silphium der Alten sei, hat eine umfangreiche Litteratur hervorgerufen,<sup>4</sup> die aber durch die endgiltige Annahme, daß Ferula Asa foetida die Mutterpflanze ist, ihren Abschluß gefunden hat. Dioskorides beschreibt nur eine Art, welche in Syrien, Armenien, Medien und Libyen wächst; der

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> mat. med. 123.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de intern. affect. 47; de morb. mul. I. 108.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de morb. mul. I. 109.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Vgl. Brandes Archiv, Bd. 32 Hft. 2 p. 143: Über das cyrenäische Silphium der Alten von Link; Brandes neues Archiv, Bd. 5 p. 318, Bd. 37 p. 120.

<sup>5</sup> mat. med. III. 82.

Saft wird von der angeschnittenen Wurzel oder vom Stamme genommen. Das beste ist das cyrenäische: es soll rötlich und durchscheinend sein. den Geruch der Myrrhe und nicht des gewöhnlichen Lauchs haben Jeder Saft, so behauptet er, werde vor dem Eintrocknen mit Sagapen oder Bohnenmehl versetzt. Theophrast kennt gleichfalls nur eine Sorte.1 Mit diesen beiden übereinstimmend, spricht sich Plinius2 sehr weitläufig über den "Laser" und dessen Saft, "laserpitium", aus. Er unterscheidet das cyrenäische von dem medischen und persischen, was aber wohl nur auf die Qualität sich bezieht; denn er sagt, dass in Cyrene kein Sylphium mehr vorkomme, weil es durch die publicani, qui pascua conducunt, vernichtet sei; eine Wurzel, erzählt er, welche sich daselbst noch gefunden habe, sei als kostbare Seltenheit dem Kaiser Nero zum Geschenk überbracht. Die Hippokratiker bedienten sich des Saftes, des Stengels und der Blätter bei Brustkrankheiten, Schwindsucht, Quartanfieber, Wassersucht, Leberverhärtung und besonders bei Frauenkrankheiten, 3

Harziges Nadelholz,  $\partial ai\varsigma$  oder  $\partial \acute{q}\varsigma$ , taeda der Römer, jedenfalls ein Kollektivname für verschiedene Pinusarten, und zwar scheinen die harzreichsten gemeint zu sein, denn es heißt immer, man solle möglichst fettes ( $\partial ai\partial a$   $\dot{\omega}\varsigma$   $\pi \iota \omega \tau \dot{\alpha} \tau \eta \nu$ ) Holz nehmen. Man verfertigte daraus Stäbchen,  $\partial ai\partial a$ , um damit an Stelle von Pessarien den Muttermund zu öffnen. <sup>4</sup> Dasselbe wurde in kleine Stückchen geschnitten und mit Wein maceriert, solcher Wein hieß Harzwein (vinum taedaceum, oivos  $d\pi \dot{o}$   $dai\partial os$ ). Er wurde hauptsächlich in Frauenkrankheiten gegeben. <sup>5</sup> Das Harz selbst ( $\dot{\rho}\eta\tau\dot{\iota}\nu\eta$ ) fand außer zur Bereitung von Salben noch vielfach zu Mutterkränzen Anwendung, ebenso das mit Aromaticis zusammengemischte Pech, dann aber wurde es innerlich mit Wein in Geburtswehen gegeben. <sup>6</sup> Auch der Ofenruß, mit Wein eine Nacht maceriert, sollte innerlich gegeben den toten Fötus austreiben. <sup>7</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> hist. plant. VI. 3 (1).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> hist. nat. XIX. 3 (15), XXII. 23 (49).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de vict. acut. 51; de nat. mul. 29; de morb. mul. I. 108, 109, 105; de intern. affect. 7, 47; de morb. mul. II. 28; de nat. mul. 60; de superfoet. 12; de morb. II. 39, III. 25.

<sup>4</sup> de morb. mul. I. 28.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de nat. mul. 29; de superfoet. 15; de morb. mul. I. 10, 63.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> de nat. mul. 9, 29, 105; de morb. mul. I. 55, 108, 101, 80, 123, II. 81; de nat. mul. 66.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> de morb. mul. I. 128.

Die Ceder (χέδρος) lieferte für den Arzeneigebrauch die Früchte (χέδριδες), das Harz (χεδρίη), die Späne des Holzes, das Öl, den Cedernwein und den Cedernhonig, letzteren doch nur auf Geschwüre zum Reinigen. Um den Wein zu bereiten, wird von dem an der Sonne oder am Feuer getrockneten Holze eine Mina (etwa 400 g) zu einem Congium (etwa 3000 g oder 3 Quart) Wein gegeben. Dieser wird zwei Monate lang bei Seite gestellt und dann in ein anderes Gefäß umgegossen. Das Öl wurde bei dem Kochen des Harzes gewonnen, in dem es obenauf schwimmend in Wolle aufgenommen und in ein anderes Gefäß gedrückt wurde. <sup>1</sup> Fast nur in Frauenkrankheiten gebräuchlich.

Cypresse ( $\varkappa\upsilon\pi\acute{a}\rho\iota\sigma\sigma\sigma\varsigma$ ), in Griechenland in manchen Gegenden einheimisch, war sehr geschätzt wegen des Wohlgeruches und der Festigkeit seines Holzes. Dieses, sowie die Wurzel und Früchte waren Heilmittel in Frauenkrankheiten. Ebenso der Storax ( $\sigma\tau\acute{o}\rho\alpha\xi$ ), der Balsam ( $\mathring{o}\pi\omega\beta\acute{a}\lambda\sigma\alpha\mu\nu\nu$ ).  $^4$ 

Wacholder (ἄρχευθος). In Griechenland kamen mehrere Arten vor: Juniperus Phoenicia L., sehr verbreitet, Juniperus communis L., nur auf einigen Bergen. Die Hippokratiker gebrauchten die Früchte, aber nicht als Diureticum, sondern gegen Krämpfe und zur reichlicheren Milchabsonderung. 5

Terebinthe (τέρμινϑος) lieferte zu arzeneilichen Zwecken, vorzüglich gegen Krankheiten des Uterus, die Früchte und das Harz, den Terpentin; auch die turiones, die zarten Schößlinge, gebrauchte man zu Umschlägen und Bähungen. 6 Gleichen Zwecken diente auch der Mastixbaum (σχίνος) und dessen Harz, der Mastix  $(ρητίνη σχινίνη)^7$  wie die Blätter.

Weihrauch (λίβανος), das Harz von Amyris Kafal und Boswellia serrata, fand im ganzen Altertum eine hervorragende Verwendung in der Medizin. Die Hippokratiker gaben ihn innerlich mit Wein gegen Asthma, als Expectorans, gegen Krankheiten des Uterus, äußerlich

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dioscor. mat. med. V. 40.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de morb. mul. II. 82, 66, 81; de nat. mul. 67, 98, 29; de morb. mul. I. 28, 73; de ulcer. 9.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de superfoet. 15, 20; de nat. mul. 29, 30; de morb. mul. II. 81.

<sup>4</sup> de nat. mul. 29; de morb. mul. I. 100.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de morb. mul. I. 114, 80, II. 16, 90; de nat. mul. 59, 88.

<sup>6</sup> de morb. mul. II. 71, I. 80; de nat. mul. 29; de ulcer. 8.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> de nat. mul. 25, 105; de morb. mul. I. 65, 127.

diente er zum Einspritzen, zu Suppositorien, Räucherungen und zur Bereitung von Salben. 1 Sie unterschieden den besten körnigen Weihrauch von dem pulverigen Abfall ( $\mu\acute{a}\nu\nu\eta$ ), der nur als Räucherwerk gebraucht wurde.

Myrrhe (σμύρνη) nimmt eine hervorragende Stelle unter den Arzeneimitteln der Griechen ein. Theophrast<sup>2</sup> beschreibt die Myrrhe als einen Baum von der Größe und Gestalt eines Strauches mit hartem und über der Erde zusammengewundenem Stamm (στέλεγος σχληρον καὶ συν εστραμμένου) von mehr als Beinesdicke und mit glatter Rinde. Dioskorides zählt acht, Plinius, der die Höhe des stacheligen Baumes auf fünf Ellen angibt, sieben Arten auf; beide ziehen auch die στάκτη als beste Sorte vor, stimmen aber sonst in ihren Ansichten darüber nicht überein. Plinius unterscheidet zwischen dem freiwillig ausfließenden Safte (στάχτη) und dem, der durch Einschnitte herausquillt, während Dioskorides die stacte für eine fettige (Masse) Flüssigkeit hält, welche dadurch gewonnen wird, dass man frische Myrrhe mit Wasser behandelt und durchdrückt. Sie hat Salbenkonsistenz und ist sehr kostbar.3 Celsus nennt sie myrrha splendens.<sup>4</sup> Die Myrrhe kann zweimal im Jahre gesammelt werden. Man gab sie bei Brustkrankheiten, hysterischen Zufällen mit Honig und Wein, bei Augenübeln, in Frauenkrankheiten, gebrauchte sie zum Reinigen der Zähne und als Räucherwerk. bildete sie einen Bestandteil des medicamentum Indicum, 5

Hypericum (ὑπέριχου), Ladanum (λάθανοι), Rhamnus (ῥάμνος), dessen Saft innerlich und zum Klystier diente,  $^6$  Süfsholz (γλυζύρὑτζα) kommt nur einmal zur äußerlichen Anwendung in den Hippokratischen Büchern vor.

Akazie (ἀzάνθη), häufig mit dem Zusatz weiß (λευχή). Dioskorides und Plinius nennen sie die ägyptische (acacia vera Wildenow). Als Heilmittel lieferte sie die Blätter, die Früchte zum Aufguß und zu Bähungen und das Gummi (zόμμι λευχόν). Aus den Blättern und Früchten

 $<sup>^1</sup>$  de nat. mul. 29; de morb. mul. II. 90; de superfoet. 20; de morb. mul. I. 88, 101.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> h. pl. IX. 4 (13).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Diosc. mat. med. I. 60.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Cels. V. 23.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de vict. acut. 51; de nat. mul. 6, 29; de superfoet. 20; de morb. mul. II. 65; de morb. mul. I. 88, 100, 123.

<sup>6</sup> de nat. mul. 29, 25.

bereitete man nach Dioskorides<sup>1</sup> einen Saft, der eingedickt und an der Sonne getrocknet wurde; der aus den reifen Früchten war schwarz, der aus den unreifen bräunlich und hatte zusammenziehende Kraft; aus den Blüten stellte man durch Digestion ein wohlriechendes Öl oder eine Salbe her, welche weiße oder ägyptische Salbe genannt wurde.<sup>2</sup> Schon Theophrast rühmt die Heilkraft der Akazienblüte, daher sie von den Ärzten so sehr gesucht sei.<sup>3</sup>

Wunderbaum  $(z\rho\tilde{\omega}\tau\sigma\nu)$ , Ricinus communis L.). Auffallenderweise wenden die Hippokratiker nicht das Öl, sondern, und zwar nur einzeln, die Wurzel gegen Hysterie an. 4 Dioskorides nennt den Wunderbaum auch zizt, gibt eine Beschreibung von ihm und von der Art, aus den reifen Früchten das Öl zu gewinnen. Dieselben werden auf Geflechten der Sonne ausgesetzt, bis die harte Rinde (Schale) aufbricht, dann wird das Fleisch (der Kern) in einem Mörser zerstampft und in einem zinnernen Kessel mit Wasser über dem Feuer erwärmt, bis alles Öl sich auf der Oberfläche gesammelt hat; dieses wird mit einer Muschelschale abgenommen. 5 Plinius nennt den Ricinus auch Cici, Croton, Trixis und Sesamum silvestre. 6

Lein ( $\lambda i \nu o \nu$ ). Der Same wurde beim Katarrh der Kinder, bei Diarrhöen und Unterleibsschmerzen gegeben und zu Umschlägen verwandt. 7

Spargel (ἀσπάραγος). Die Samen werden gegen Sterilität empfohlen.<sup>8</sup> Gichtrose (γλυχυσίδη, Paeonia officinalis L.), eine in Griechenland wild wachsende Pflanze. Dioskorides beschreibt zwei Arten. Die Wurzel und die roten und schwarzen Samen wurden mit Wein und Honig in vielen Fällen von Frauenkrankheiten gegeben.<sup>9</sup>

Bockshorn (ἐπίχερα, Trigonella foenum graecum L.)<sup>10</sup> Trifolium (τρίφυλλον), von dem besonders der Same in Wein empfohlen wird.<sup>11</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> mat. med. I. 112.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de morb. mul. I. 123, 88; de nat. mul. 29, 7.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> h. pl. IV. 2.

<sup>4</sup> de nat. mul. 29.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> mat. med. I. 31.

<sup>6</sup> h. nat. XV. 7.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> de nat. mul. 23, 29, 48, 32; de morb. mul. I. 56.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> de morb. mul. I. 101.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> de nat. mul. 2, 22, 29; de morb. mul. I. 56.

<sup>10</sup> de nat. mul. 73, 100.

<sup>11</sup> de morb. mul. I. 105; de morb. III. 25; de nat. mul. 29.

Plinius hat drei Species: Tr. Menyanthes, Tr. Oxytriphyllon und eine sehr kleine, nicht näher bezeichnete Art. 1

Melilotus (μελίλωτος), wuchs nach Dioskorides in vorzüglicher Güte in Attika, Bithynien und Campanien. Man hat das Hippokratische Mittel auf verschiedene Pflanzen bezogen, am wahrscheinlichsten ist es Melilotus officinalis L. oder Trifolium Melilotus. Celsus nennt die Pflanze Sertula Campana. Die Blumen dienten mit Honig zum Heilen von Geschwüren.

Taumellolch (ἀίρα), in Frauenkrankheiten nur äußerlich. 3

Safran (χρόχος), gehört zu den ältesten und den am meisten von den Hippokratikern angewandten Arzeneimitteln, er war der Göttin Ἡώς, der Morgenröte, heilig. In Griechenland kamen zwei Arten vor: Crocus sativus und luteus. Nach Dioskorides⁴ war der von Corcyra der beste, dann kam der lycische vom Olympos und auf diesen folgte der sizilische. Plinius⁵ nennt gleichfalls zwei Species: Crocus silvestris und sativa; er hält den cilicischen für die feinste Sorte. Beide bemerken, daſs der Saſran vielfach verſalscht werde (adulteratur nihil aeque) mit crocomagma (eine aus vielerlei Gewürzen bestehende, zu Pastillen geſormte Masse, der Kolaturrückstand einer ſeinen Salbe), mit Bleiglätte oder Mennige, und daſs durch Beſeuchten mit Meerwasser sein Gewicht vermehrt werde. Die Hippokratischen Ärzte erwähnen einen ägyptischen Saſran; er dient nur äuſserlich zu Augenmitteln, Suppositorien und Salben bei Uterusleiden. 6

Malve (μαλχάη). Die Wurzel und der Saft sind schmerzstillende Mittel, die Blätter werden zu Kataplasmen gebraucht.  $^7$ 

Lotus (λότος). Theophrast<sup>8</sup> beschreibt unter diesem Namen einen Baum Ägyptens mit sehr festem Holze, dichtem Marke und bohnenartigen Früchten, ebenso Dioskorides<sup>9</sup> und Plinius<sup>10</sup>; dieser nennt ihn auch Celtis. In Griechenland und Italien ist er gleichfalls zu Hause und heißt dort Anacacabon. Lotos heißt aber auch ein Kraut, von dem

---

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> h. nat. XXI. 30.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de ulcer. 12.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de nat. mul. 29.

<sup>4</sup> mat. med. I. 25.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> h, nat. XXI, 6 (14).

<sup>6</sup> de morb. mul. I. 100, 109, 88, II. 62; de ulcer. 9; de vict. acut. 68.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> de nat. mul. 100, 105; de ulcer. 7.

<sup>8</sup> h. pl. IV. 4 (4).

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> mat. med. I. 15.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> h. nat. XIII. 17 (32).

Dioskorides drei Species beschreibt: L. sativa, auch Trifolium, L. silvestris oder Libyca und L. Aegyptiaca. Alle drei haben einen niedrigen Stengel und tragen bohnenartige Früchte. Welche von diesen Pflanzen das in Rede stehende Arzeneimittel sei, ist unmöglich sicher zu bestimmen. Viele Schriftsteller beziehen dasselbe auf eine der drei letzteren Arten oder halten den Melilotus dafür; dieser wird aber unter seinem eigenen Namen aufgeführt, und da die Hippokratischen Ärzte von Raspel- oder Sägespänen ( $\pi \rho i \sigma \mu a \tau a$ ) des Lotus reden, so braucht man durchaus keinen Anstand zu nehmen, den baumartigen Lotus dafür zu nehmen. Er dient nur äußerlich zu Kataplasmen, zu Suppositorien und Räucherungen. 1

Bilsenkraut (ὁοσχύαμος) — ὁὸς-κύαμος, Saubohne. Seine Entdeckung wird dem Herkules zugeschrieben. Dioskorides unterscheidet nach der Farbe der Blüten drei Arten: den schwarzen (μέλας, Hyoscyamus niger L.), der aber in der Medizin nicht gebraucht wird, den gelben (μηλοειδής, H. aureus L.) und den weißen (λευχός, H. albus).<sup>2</sup> Plinius hat vier Arten; vom letzten, welcher wollig ist, weiße Samen hat und am Meere wächst, sagt er: hoc recepere medici.<sup>3</sup> Dieser weiße Hyoscyamus dürfte auch wohl das Hippokratische Bilsenkraut sein. Man gab den Samen mit Wein bei Quartanfieber, bei Tetanus, in Frauenkrankheiten, wenn z. B. nach der Geburt Lahmheit zurückblieb; die etwa eintretende Betäubung soll durch einen Becher Eselinnenmilch und ein schleimtreibendes Mittel gehoben werden,<sup>4</sup> die Blätter dienten zu Bähungen und Umschlägen.<sup>5</sup>

Schierling (zώνειον, Conium maculatum, nach Ansicht anderer die viel energischer wirkende Cicuta virosa L.) fand dieselbe Anwendung wie das Bilsenkraut, innerlich aber mit einer gewissen Vorsicht, indem häufig die Gabe (soviel man mit drei Fingern greifen kann) beigefügt wird. 6 Die tödliche Wirkung des Schierlings beruhte nach der Ansicht der Alten auf den in hohem Grade erkältenden Eigenschaften, welche das Blut gerinnen machten; so nennt es Dioskorides γθαρτικὸν κατὰ ψύξιν ἀναιροῦν, letale per refrigerationem enecans.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> de nat. mul. 29, 97, 98.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> mat. med. IV. 59.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> h. nat. XXV. 17.

<sup>4</sup> de morb. mul. I. 116.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de morbis II. 39; de morb. mul. II. 75, 62; de intern. affect. 59.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> de morb. mul. II. 74; de nat. mul. 29; de fistul. 6.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> mat. med. IV. 67.

Mandragora (μανδραγόρας). Theophrast beschreibt sie mit einem Stengel wie νάρθηξ (ferula, eine Pflanze mit rohrartigem Stengel, aus dessen Knoten die Blätter sich entwickeln). 1 Nach Dioskorides 2 dagegen ist sie stengellos, mit über die Erde sich neigenden Blättern, die lange, doppelte, schwarze, innen weiße Wurzel dient zur Bereitung von Liebestränken. Er nennt sie auch Circaea und gibt zwei Arten an: die schwarze, weibliche Mandragora (Thridacias) und die weiße, männliche (Morion genannt). Aus der Wurzel und den Beeren wird der Saft gepresst, welcher als Anästheticum bei Operationen gebraucht wird. Außerdem werden dieselben Pflanzenteile gegen vielerlei Übel gerühmt. Plinius befolgt dieselbe Einteilung.3 Es ist nicht leicht, bei den so abweichenden Beschreibungen die Identität dieser Pflanze festzustellen; sie wird meist für Atropa Mandragora L. oder Mandragora officinalis Wild. gehalten, wiewohl nach Theophrast und dem, was die Hippokratischen Schriftsteller über ihre Wirkung sagen, nicht ausgeschlossen sein könnte, dieselbe für Atropa Belladonna zu halten. Sie soll Schwermütigen und Lebensüberdrüssigen, ebenso bei Konvulsionen gegeben werden, doch in einer geringeren Dosis, als daß sie Wut erzeuge; dabei sollen an beiden Enden des Bettes Feuer angezündet und dem Kranken in das Genick kalte Säckchen gelegt werden. 4 Ferner dient sie mit Silphium bei Quartanfieber, in krankhaften Ausflüssen des Uterus u. s. w. innerlich und äufserlich. 5

Mohn  $(\mu\acute{\eta}z\omega\nu)$ , das auf den Äckern und in den Gärten Griechenlands wild wachsende, stellenweise auch kultivierte Papaver somniferum. Die Hippokratischen Ärzte gebrauchten den schwarzen und weißen Mohn, sie hielten ihn für stopfend, besonders den schwarzen, dabei nährend und stärkend $^6$ ; als Medikament benutzten sie ihn in vielen Krankheiten, bei Wassersucht, gegen Diarrhöen, in mehreren Fällen von Uterusleiden, zur Linderung der Schmerzen bei Entzündungen von Mastdarmfisteln, gegen hysterische Beschwerden und al $^9$  Augenmittel. Sie bedienten sich der Pflanze selbst  $(\mu\acute{\eta}zo\nu\ \dot{\alpha}\pi a\lambda\acute{\eta}$ , der zarten Mohnpflanze), der vollen  $(\dot{\alpha}\partial\rho\acute{\sigma}\varsigma)$ , samenhaltigen Köpfe und des Saftes  $(\dot{\sigma}\pi\acute{\sigma}\varsigma)$ ,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> h. pl. VI. 2 (9).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> mat. med. IV. 64.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> h. nat. XV. 13 (94).

<sup>4</sup> de loc. in hom. 48.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de morb. mul. I. 100, 109; de morbis II. 39; de morb. mul. II. 76.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> de dieta II. 14.

innerlich in Tränken und äußerlich in Pastillenform zu Räucherungen. 1 Daß die Hippokratischen Ärzte den Mohnsaft — das eigentliche Opium kannten, unterliegt wohl keinem Zweifel; dafür spricht die an mehreren Stellen<sup>2</sup> vorkommende Bezeichnung μήχονος "όπός" (succus Papaveris), ebenso war ihnen die schlafmachende Wirkung bekannt, denn sie nennen ihn δπνωτικόν, 3 und der Ausdruck ὅπνου φάρμακον 4 dürfte wohl auf nichts anderes zu beziehen sein als auf den Mohn. Das Wort ὅπιον (Opium) kommt zwar auch in den Hippokratischen Büchern vor (de antidot. Hippokratis ex Nicolai Alexandrini compend. pharmac.), indes sagt schon der Name des Kompendiators, dass es einer späteren Zeit angehört. Hippokrates selbst erwähnt nur den Mohn und nicht den Saft; bei Geschwüren läßt er weißen Mohn, ein Schüsselchen voll (ὅποσον λεχίσχιον), etwa 60 g, in Schrotwasser gekocht, als Getränk nehmen. Ob der gelehrte Arzt den Mohnsaft nicht gekannt hat - was sich aber kaum denken lässt - oder ob er ihn wegen seiner das Nervensystem erschlaffenden Wirkung nicht hat anwenden wollen, wer will dieses entscheiden!

Großse Schwierigkeit entsteht bei der Behandlung dieses Gegenstandes dadurch, daß das Wort  $\mu\eta z\dot{\omega}\nu\omega\nu$  (meconium) eine mehrfache Bedeutung hat. Dasselbe bedeutet nämlich bei Hippokrates die bei neugeborenen Kindern sich findenden Exkremente, bei Plinius den Saft aus den Blättern und Köpfen des Mohns (cum ipsa capita et folia decocuntur, succus meconium vocatur multum opio ignavior.); ferner heißst so eine Pflanze  $\pi \dot{\epsilon} \pi \lambda o \varsigma$  (peplus). Nach Dioskorides ist dies ein kleines, in Gärten und Weinbergen häufig wachsendes Kraut, das viel Milchsaft, ein Blatt wie die Raute und weiße Samen ähnlich denen des weißen Mohns, nur kleiner, hat. Zur Erntezeit wird es gesammelt und im Schatten getrocknet. In gleicher Weise drückt sich Plinius aus: "tertium genus (Papaveris scil.) est Tithymmallus, mecona vocant, alii paralion, folio lini" etc. Man hält dasselbe für Euphorbia Peplus L.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> de intern. affect. 13; de nat. mul. 30, 32, 38; de morb. mul. I. 89, II. 87, 80, 6, 10, 21, 70; de fistul. 3; de morb. III. 23; de nat. mul. I. adj. 4.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de morb. mul. II. 87.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> l. c. 80.

<sup>4</sup> de loc. in hom. 45.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de vict. acut. 69.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> mat. med. IV. 147.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> h. nat. XX. 18. 19.

Die Hippokratischen Schriftsteller nennen nun zwar diese Pflanze durchgängig μηχώνιον (meconium), 1 den Mohn dagegen μήχων (mecon);2 indessen es findet sich einigemal die Bezeichnung μηχώνιον λευχόν (meconium album), was doch offenbar im Gegensatze zu μ. μέλας (m. nigrum) auf den weißen Mohn bezogen werden muß, da es keinen Sinn hätte, den Peplus durch albus näher bezeichnen zu wollen. Die Übersetzer haben nun in den meisten Fällen μηχώνιον und μ. λευχόν wiedergegeben durch peplus, qui vocatur meconium album, 3 und so den hauptsächlichsten Anhaltspunkt für die Entscheidung, ob der weiße Mohn oder die Euphorbie gemeint ist, sehr erschwert; denn aus der Vergleichung der Wirkung des Mittels mit der Krankheit, gegen die es dienen soll, dürfte bei der damaligen Ansicht von der Wirkung der Arzeneien überhaupt, wie bei der eigentümlichen, allen Hippokratischen Ärzten nicht immer gleichen Behandlungsweise wohl schwerlich Klarheit gewonnen werden. An einer Stelle 4 ist sogar λεύχη durch Papaver album übersetzt, wozu - abgesehen von der abweichenden Accentuierung - absolut kein Grund vorliegt; denn λεύχη heisst die Weisspappel zum Unterschiede von αίγειρος (Schwarzpappel), welche an derselben Stelle genannt wird.

Die Anwendung des Blutegels findet sich in den Hippokratischen Schriften nicht, dagegen wird des Aderlasses und der Schröpfköpfe  $(\sigma i \varkappa \nu \varepsilon \varsigma)$  sehr häufig Erwähnung gethan.

#### Veterinärkunde.

Auch die Tierarzeneikunde findet bei den Hippokratikern in einer eigenen darüber verfaßten Schrift (ἐππιατρικά) Beachtung, ihre Unechtheit läßt sich allerdings nicht leugnen. Der Verfasser behandelt neben Chirurgie die inneren Krankheiten, und zwar die der Lungen, Drüsen, Leber; ferner den Husten, Katarrh, Tetanus, die Wut der Pferde, Wurmkrankheit u. a. Sie werden mit denselben Mitteln bekämpft, welche in den Krankheiten der Menschen gebraucht werden; wir finden hier sowohl die Cassia, Myrrhe, Feige, den dunklen und weißen Wein, als altes Fett, den Saft des Kohls und die unentbehrliche Aristolochia.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vergl. de morb. mul. I. 86; de nat. mul. 29.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Hierzu steht in gar keiner Beziehung der Ausdruck μηχωνίς (Mohnattig), der mit peplus und peplium zusammen verordnet wird; de intern. affect. 8.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Vergl. de morb. mul. II. 6, 10, 21; de nat. mul. 49.

<sup>4</sup> de nat. mul. 29.

An der Spitze seiner Abhandlung gibt der unbekannte Schriftsteller ein Mittel an, welches er betitelt: "Pillen, um jedes Übel zu vertreiben und alle Schwäche zu heben"; es hat diese Zusammensetzung:

Baccarum lauri P. II.

Nitri,

Sulfuris ignem non experti (θείου ἀπύρου, Jungfernschwefel) singulorum P. V.

Myrrhae P. III.

Crocomagnatis P. VI.

Iridis Illyricae P. III.

Seminis Apii,

Aristolochiae totidem.

Adjuncto vino in pastillos digerantur. Cum postulabit, ex vino albo faucibus infunduntur.

Eine Bugsalbe hat folgende Bestandteile:

Veratrum album, putamina quatuor ovorum cremata, cucurbita, cerasa tria et silvester cucumis una tunduntur, ut malagmatis lentorem referat, et ita imponuntur.

Da bei dem Vieh nicht leicht ein Verband anzulegen ist, werden die Wunden mit einer Art Klebpflaster (ἀναχόλλομα) überzogen, welches nach folgender Vorschrift bereitet wird:

Saepae, tragacantae, croci, nucis pineae, chalcitidis, ovorum sufficientes partes miscebis ad usum.

Auch wendet er (z. B. bei Anschwellung der Drüsen) ein kräftigendes Mittel (ἄχοπος) an, das er in dieser Weise bereiten läßt:

Galbani,

Oppoponacis,

Cerae,

Laseris,

Ammoniaci singulorum P. II.

Picis (ρητίνης φρύχτης) P. I.

Resinae pini,

Colophonii singulorum P. II.

Commiscebis; eo lassitudines discutiuntur.

Die Formen, in welchen den Tieren die Arzeneien beigebracht werden, sind injectoria (Tränke), Pulver zum Aufstreuen aufs Futter, Pillen (pastilli, τρόχισχοι), Räucherungen, Kataplasmata, Klystiere, Salben, malagmata und suppositoria (βάλανοι ἀδροί).

#### Arzeneiformen.

Betrachten wir nun die Art und Weise, wie die Arzeneien zubereitet und den Kranken dargereicht wurden, so ist die bei weitem gebräuchlichste Form die der Apozemata (ἀποζέματα, Abkochungen) und πότοι (ποτήματα, Tränke). Die Arzeneistoffe wurden entweder mit Wasser gekocht oder maceriert, koliert und den Kranken gereicht. Sehr häufig gab man weinige Auszüge oder die entsprechend zugerichteten Mittel mit Wein, Honigwasser, Wasser oder Öl angerührt. — Die Ärzte bereiteten alle Arzeneien selbst, indem sie sich die erforderlichen Rohstoffe, in gewisser Weise je nach ihrer Natur bearbeitet, von den Rhizotomen besorgen ließen, oder sie überwachten wenigstens deren Anfertigung. Auch hielten sie solche Medikamente, deren Anfertigung mehr Zeit und Mühe beanspruchte, als gewisse Tränke, Salben, Malagmata, wie auch solche, welche schnell zur Hand sein mußten, vorrätig. Praeparata tibi quoque sint malagmatum genera ad singulos usus, potiones, quae incidere possunt ex descriptione praeparatae juxta genera. promptu sint et quae ad medicationem pertinent ad purgationes sumta de locis congruis et parata eo quo convenit modo juxta genera et magnitudines ad vetustatem ferendam curata. Recentiores vero juxta temporis occasionem etc. 1

ἔχλειχτα (ἐχλείχειν), Eclegma, Leckmittel. Die Arzeneien wurden zerrieben oder gepulvert und mit Honig zu einem dieklichen Brei angerührt. Man ließ sie gewöhnlich aus einer Muschel nehmen. Hippokrates selbst gibt dazu folgende Vorschrift: Scheiben von Meerzwiebeln werden wiederholt gekocht und zerquetscht, ihnen werden Sesam, Cuminum und frische Mandeln fein zerrieben zugesetzt. Mit Honig angerührt soll es genommen und süßer Wein nachgetrunken werden. 3

συρμαίη (syrmaea) hiefs ein leicht purgierender, aus Rettig bereiteter Saft. $^4$ 

γαργάρισμος (Gurgelwasser) wurde aus aromatischen Kräutern mit Nitrum und dünnem Honigwasser bereitet.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> de decent. ornatu 8.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de morb, mul. II, 28,

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de vict. acut. 68.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> de morb. mul. I. 108.

φθόϊσχοι (Pastillen zum Räuchern auf einer Muschel oder einer Schale). Die fein zerriebenen Species wurden mit Essig oder Wein zu einer plastischen Masse verarbeitet, aus der Pastillen von beliebiger Größe, z. B. eine Drachme schwer (ὅσον δραχμαῖον), geformt, getrocknet und zum Gebrauch aufbewahrt wurden. Sie sind aber auch die Bezeichnung für Bissen (boli), zum inneren Gebrauche bestimmt.

ύποθυμιάσεις (Räucherungen) und πύριαι (Bähungen). Sie wurden in der Weise gemacht, daß die Species auf glühende Kohlen gelegt wurden und der Patient in Kleider und Decken gehüllt auf einen viereckigen, in der Mitte offenen Sessel sich darüber setzte.¹

Wollte man recht kräftige Dämpfe erzeugen, so benutzte man die Deckel von alten Ölfassern oder den Schmutz aus Walkerwerkstätten.<sup>2</sup> Auch ließ man die Räucherungen machen in einer aus Kuhdünger verfertigten flachen Schale.3 Handelte es sich um länger anhaltende oder ganz lokale Wirkungen, wie bei Uterus- oder Nasengeschwüren, so geschah die Fomentation aus einem Kessel (zázetoz), der entweder selbst die Kohlen enthielt oder in einer Grube in glühende Asche gestellt wurde, so daß später frische Kohlen umgelegt werden konnten. Dieser Kessel wurde durch einen luftdicht schliefsenden, in der Mitte durchbohrten Deckel geschlossen, in dessen Öffnung ein Rohr (κάλαμος) eingepafst war, welches die Dämpfe an ihren Ort leitete. 4 Die Stelle des Deckels vertrat bei Uterusräucherungen auch eine gebogene Gurke (αὐλὸς σιχύης), welche auf das Entwickelungsgefäß, das in diesem Falle Meerwasser und Lauch als Räucher- oder Bähmittel enthielt, aufgekittet und zwei Finger breit über den Rand des Sessels hervorragen gelassen wurde.5

πυριήσεις (feuchte Bähungen). Dieselben wurden entweder in derselben Weise wie die vorigen ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, daß statt des Kessels ein Gefäß mit Wasser, in dem Kräuter, Wurzeln oder Samen sich befanden, benutzt wurde, oder es wurden Schwämme und wollene Tücher in Abkochungen irgend welcher Arzeneikörper getaucht und damit gebäht. Endlich geschah dasselbe auch mittels

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> de nat. mul. 29.

 $<sup>^2</sup>$  de morb. mul. II. 7.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de morb. mul. I. 123.

<sup>4</sup> de morb. mul. I. 26.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de sterilib. 16.

Schläuche. <sup>1</sup> Eine eigentümliche Art zu bähen bestand darin, den glimmenden Docht einer ausgeblasenen Lampe unter die Nase zu bringen, oder den Dampf von angezündetem Cedernholz oder brennender Wolle einatmen zu lassen. <sup>2</sup> Auch dient hierzu eine Mischung aus Myrrhe und Kupferblüte. <sup>3</sup>

zαταπλάσματα (Umschläge). Sie waren entweder kalt oder warm.<sup>4</sup> Die Species wurden möglichst fein gerieben, mit Wasser, Öl, Wein, Honig oder Honigwasser zu einem Brei angerührt und aufgelegt. Einige Kräuter, z. B. Beta, Apium, Folia oleae, fici, mali punici, quercus, wurden vorher gekocht und dann wieder abgekühlt, andere dagegen, wie Folia rhamni, salviae, tithymalli, Pulegium, Porrum, Coriandrum, wurden roh angewandt.<sup>5</sup>

zλυσμοί (collationes, Klystiere). Die Species wurden mit Wasser gekocht oder digeriert, durchgeseiht und dann meist lauwarm mit Zusatz von etwas Öl gebraucht. Als Klystierspritze diente die Blase eines weiblichen Schweines, an deren Hals eine Kanüle von Silber (bei Mutterspritzen mit mehreren in gleichen Abständen von einander angebrachten Löchern) befestigt war. 6 In einzelnen Fällen von Uteruskrankheiten und bei Darmverschlingung wurde vor Applikation des Klystieres mittels eines Blasebalgs (φύση χαλχουργική) erst Luft eingeführt. 7

βάλανοι, προσθέματα (Zäpfchen). Aus fein geriebenen und durch Leinen gebeutelten Arzeneistoffen wurde mit Honig und Fett, Wachs, Öl oder dergl. eine Masse geknetet, woraus man längliche Suppositorien (glandes) von der Stärke eines Gallapfels formte. Beim Einführen wurden sie mit Gänse- oder Schaffett, häufig mit Galle bestrichen. Ein Hippokratischer Schriftsteller gibt z. B. folgende Vorschrift: 1 Hemina Honig werde mit 4 Drachmen Anis, 2 Drachmen Erdpech, 3 Drachmen Myrrhe und Ochsengalle in einem irdenen Gefäße zusammen gekocht und mit Gänsefett vermischt. Nach dem Erkalten werden Zäpfchen daraus gemacht. Auf gleiche Weise fertigte man solche für Vaginalzwecke an (πεσσοί), statt in Galle, wurden sie vor dem Einbringen in feines Öl

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> de morb. mul. I. 101.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de morb. mul. II. 81.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de morb. mul. II. 25.

<sup>4</sup> de nat. mul. 97.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de affect, 37.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> de steril. 12.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> de affect. 22; de morb. III. 15.

oder wohlriechende Salbe getaucht. Oder man hüllte die betreffenden mit Fett gehörig gemischten Arzeneimittel in feine, frische Wolle ein und brachte sie so in die Scheide; auch wurden sie um eine Feder gewickelt und mit feinem Leinen überzogen eingeführt. Die späteren Ärzte (Oribarius, Paul. Aegin.) geben drei Arten  $\pi \varepsilon \sigma \sigma o i$  an, nämlich erweichende ( $o i \mu \epsilon \nu \gamma \alpha \rho \mu \alpha \lambda \dot{\alpha} \sigma \sigma \sigma \nu \sigma i$ ), adstringierende ( $o i \delta \dot{\epsilon} \sigma \tau \dot{\nu} \phi \sigma \nu \sigma i$ ) und eröffnende ( $o i \delta \dot{\epsilon} \dot{\sigma} \dot{\nu} \alpha \sigma \tau \sigma \mu \sigma i \sigma i \nu i$ ).

μαλάγματα (μαλάσσω, erweichen), erweichende Umschläge. Sie wurden auf die gewöhnliche Art bereitet, indem aromatische Kräuter gestoßen und mit Fett, Wachs, Harzen zu einer salbenartigen Masse verarbeitet und kalt aufgelegt wurden. Auch kochte man schleimige Mittel (Malven, Fönumgräkum) und setzte Fett, Honig, Butter zu, in welchem Falle sie gewissermaßen auch als Suppositorien dienten. 3

μῦρος (Salbe) wurde hergestellt aus Öl mit Wachs, Harz und verschiedenen Aromaticis.  $^4$ 

zήρωμα (Wachssalbe), zusammengeschmolzen aus Wachs und Öl. 5 zηρωτὴ ὑγρή (Wachsliniment, Wachsbalsam).6

ἄχοπος (ἀ-χόπος, gegen Schwäche), ein stärkendes Mittel in Salbenform. Ursprünglich bestand es aus reinem Öl, später wurden alle möglichen Substanzen, Galbanum, Opoponax, Cera, Silphium, zugesetzt; in der Folge bekam das Wort die Bedeutung für Salbe überhaupt, so daßs die späteren medizinischen Schriftsteller dasselbe in mancherlei Zusammensetzungen gebrauchten, z. B. ἄχοπα χηρέλαια (Acopa aus Wachs und Öl), μυράχοπα (salbenartige Acopa) oder ἄχοπα μαλαχτιχά (erweichende Acopa), ἄχοπα θερμαντιχά (erwärmende Acopa), ἄχοπα ἀνώδυνα (schmerzstillende Acopa) u. s. w.

ελαιώδης (olivenfarbig) heißt eine Salbe, die etwas später häufige Anwendung findet. Sie besteht aus Wachs, Öl und Terpentin zu gleichen Teilen, denen, nachdem sie geschmolzen sind, noch feiner Honig, Irissalbe und Rosenöl zugemischt werden.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> de morb. mul. I. 101, 123; de nat. mul. I. adj. 1.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de morb. mul. I. 118, 120.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de nat. mul. 100.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> de morb. mul. II. 81.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de offic. med. 9.

<sup>6</sup> L. C.

έγχριστα (Linimente) zum Auf- und Einstreichen in Wunden, aus Fetten und Ölen zusammengesetzt.  $^1$ 

σπλήνιον, σπληνίσχος (ein salbenartiger Verband). Dieselben wurden durch übergelegte Wolle befestigt.  $^2$ 

χηρόπιστος (eine harte, aus Wachs und Harz bestehende Salbe), welche jedenfalls in einzelnen Fällen die Stelle unseres Heftpflasters vertrat. (Eigentliche Pflaster in unserem Sinne finden sich in dem Hippokratischen Arzeneischatze nicht.)

ἔμπλαστρον nennen die Hippokratiker trockene oder eingetrocknete, fein geriebene Arzeneimittel, welche besonders bei Augenkrankheiten angewandt wurden. Ein solches bestand z. B. aus Grünspan, Ziegengalle, Myrrhe, die mit etwas weißem Wein angerieben, nachher getrocknet und in einem Rohre (νάρθηξ) außbewahrt wurden. Eine kompliziertere Zusammensetzung ist folgende: Spodium, Bleiweiß und Misy werden mit den saftigen Blättern der Anemone gemischt und in einem kupfernen Geschirre zugedeckt an der Sonne getrocknet, dann wird verbrannt, gut zerrieben und eine gleiche Portion Spodium zugegeben. Unter Zusatz von etwas Mandelöl wird es verrieben und mit Honig verdünnt. Alles wird dann in einem kupfernen Gefäße wieder getrocknet und zum Gebrauche außbewahrt.

παραπαστόν (Streupulver, pulvis inspersilis) dient zum Einstreuen in Geschwüre und auf Stellen, die mit dem Glüheisen gebrannt sind. Ein solches hatte z. B. folgende Zusammensetzung: Blei und Spodium zu gleichen Teilen werden mit 10 Teilen Myrrhe und ein wenig Mohnsaft und altem Wein gemischt. Es werde bis zur Trocknis gerieben.  $^4$ 

πταρμικόν (Niesemittel). Die alten Ärzte, vorzüglich die Hippokratiker, hielten das Niesen eines Kranken für das Zeichen, daß die Krankheit, um mich des Ausdrucks zu bedienen, gebrochen sei. Wenn dieses nicht von selbst erfolgte — oder auch um eine kräftige Erschütterung des ganzen Körpers zu bewirken —, suchten sie es künstlich zu erregen, entweder durch örtlichen Reiz oder durch Verstäuben von Veratrum oder durch Dämpfe von verbranntem Horn. 5

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Cels. V. 24.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de morb. II. 18.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de nat. mul. I. adj. 3.

<sup>4</sup> l. c. 4.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de morb. mul. II. 18, 78.

χολλόρων oder χολλούρων (collyrium, eigentlich Brütchen, als Demiantivform von χολύρα, Brot), so genannt jedenfalls wegen der teigartigen Konsistenz, die sie frisch bereitet hatten. Nach längerer Aufbewahrung wurden sie oft hart und pulverig. Ursprünglich wurden sie nur bei Augenkrankheiten angewandt (der Ausdruck bedeutet jetzt ausschliefslich eine Art Augensalbe), später vertraten sie häufig die Stelle der Suppositorien und wurden bei Fisteln, zum Einbringen in den Mastdarm, in den Uterus, in die Harnröhre angewandt. Oribasius (collectan. X. 23), der sie zu solchen Zwecken vielfach nennt, führt in die Harnröhre solche ein, die etwa vier Finger breit lang und wie ein Mauseschwanz geformt sein sollen. Er will, daß sie im Frühjahr bereitet werden, weil die dazu verwandten aromatischen Substanzen dann am kräftigsten sind.

(Fortsetzung folgt.)

### B. Monatsbericht.

#### Pharmaceutische Chemie.

Synthetisch dargestellte Carbolsäure. "Die großen Mengen von Carbolsäure", heißt es in einer Mitteilung der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen, worin sie bekannt gibt, daß sie synthetische Carbolsäure herstellt, "welche zu medizinischen oder chemischen Zwecken Verwendung finden, wurden bisher ausschließlich aus dem Braunkohlenteer isoliert. Die so hergestellte Carbolsäure ist aber nicht vollkommen rein, sondern enthält immer noch gewisse Verunreinigungen, welche dem Teer entstammen. Der beste Beweis für die Anwesenheit dieser Beimengungen liegt im Schmelzpunkt der Carbolsäure; während reine Carbolsäure bei 41 bis 42° C. schmilzt, liegt der Schmelzpunkt des gewöhnlichen, schon als "rein" bezeichneten Handelsartikels bei 35 bis 37° C. und unter den allerbesten Marken des Handels wird keine gefunden, welche über 39.5° C. schmilzt.

Die auf künstlichem Wege hergestellte Carbolsäure darf mit vollem Recht auf die Bezeichnung: "chemisch rein" Anspruch machen. Der Schmelzpunkt der synthetischen Carbolsäure liegt bei 41 bis 42°C., sie siedet genau bei der für reine Carbolsäure festgestellten Temperatur, 178°C. (resp. 181°, wenn sich das Thermometer ganz im Dampf befindet), ist vollständig wasserfrei, farblos und löst sich in Wasser absolut klar auf. Am deutlichsten aber ist sie von der aus Teer isolierten Carbolsäure durch ihren Geruch unterschieden. Alle bisher bekannten Qualitäten Carbolsäure zeigen einen mehr oder weniger hervorstechenden Geruch nach Teer resp. Teerölen; die synthetische Carbolsäure dagegen hat einen schwachen reinen Geruch, nicht im geringsten an Teer erinnernd; in 5 proz. wässeriger Lösung ist sie kaum noch durch den Geruch erkennbar.

Die Abwesenheit jedes unangenehmen, dem reinen Phenol nicht zukommenden Geruchs, die Sicherheit vor nachteiligen Nebenwirkungen welche durch Verunreinigungen der Carbolsäure entstehen können, dürfte die synthetische Carbolsäure in erster Linie für medizinische Zwecke empfehlenswert machen. Zur Anwendung in Krankenzimmern, Kliniken, und Operationslokalen, wo der Carbolsäuregeruch oft in lästiger Weise bemerkbar ist, zu Toilettezwecken (Seifen), zu Desinfektionszwecken und als Konservierungsmittel wird sie jedenfalls ganz besonders geeignet sein. Außerdem empfiehlt sich die synthetische Carbolsäure zur Herstellung von reinen chemischen Präparaten, z. B. Salicylsäure.

Synthetische Carbolsäure wird auch in losen Krystallen geliefert. —

(Durch Pharm. Centralh.)

Zur Prüfung des Cocaïnum hydrochloricum. Die im 1. Septemberheft des Archivs beschriebene Farbenreaktion des Cocaïns, die M. Goeldner als Identitätsreaktion für Cocaïn verwerthen zu können glaubte, hat sich nicht als zutreffend erwiesen. Bei von anderen Seiten angestellten Versuchen ergab sich nämlich, daß von allen im Handel befindlichen Sorten Cocaïn nur das Merck'sche Cocaïn, mit welchem Goeldner operiert hatte, die erwähnte Reaktion gab, diese aber nicht dem Cocaïn eigentümlich ist, sondern eine dem Cocaïn anhaftende, aus der Fabrikationsmethode herrührende Spur Salpetersäure verriet. Indem sich sonach die Goeldner'sche Reaktion als eine sehr empfindliche Reaktion auf Salpetersäure darstellt, schließt sie sich an die bereits bekannte Farbenreaktion Liebermann's auf Phenole mittels Nitrososchwefelsäure und zeigt umgekehrt die hohe Empfindlichkeit von in Schwefelsäure gelösten Penolen gegen salpetrige Säure, wie auch Salpetersäure. (Pharm. Zeit. 34, p. 515.)

Emetingehalt verschiedener Ipecacuanha-Präparate. Geyger bestimmte den Emetingehalt in Tinctura Ipecacuanhae, Vinum Ipecacuanhae, Tinct. Ipecacuanhae acida (durch Maceration aus 10 Teilen Radix Ipecac., 100 Teilen Spiritus dilutus und 0,6 Teilen Acidum sulfuricum bereitet) und in einem Infusum Ipecacuanhae (1:150); er erhielt folgende Resultate:

Da sämtliche Präparate mit einer Radix Ipecacuanhae, die 1,24 Proz. Emetin enthielt, bereitet worden waren, so ergibt sich aus den vorstehenden Zahlen, daß die jetzt nicht mehr gebräuchliche Tinct. Ipecac acida fast alles Emetin der verarbeiteten Wurzel enthält und ferner, daß von den beiden offizinellen Präparaten die Tinktur den Wein an Emetingehalt weit übertrifft. (Parm. Zeit, 34, p. 551.)

Über Methacetin. Wie im 1. Augustheft des Archivs, p. 710, erwähnt, war es bis dahin nicht gelungen, eine charakteristische Reaktion für Methacetin, bezw. ein sicheres Unterscheidungsmerkmal desselben von Phenacetin und Acetanilid aufzufinden. E. Ritsert hat sich ebenfalls mit diesem Gegenstande beschäftigt, er glaubt, in der leichteren Löslichkeit des Methacetins in Salzsäure und der energischeren Reaktionsfähigkeit den Ausgangspunkt für charakteristische Unterscheidungsmerkmale gefunden zu haben.

Übergiefst man in einem trockenen Reagierröhrchen 0,1 Methacetin mit 1 ccm kalter konzentrierter Salzsäure, so erfolgt bei einigem Bewegen alsbald eine klare Lösung; Phenacetin auf gleiche Weise behandelt, bleibt als Krystallmasse ungelöst am Boden sitzen und löst sich auch nach längerem Schütteln nicht auf; Acetanilid löst sich zwar bei den angegebenen Mengenverhältnissen, scheidet sich aber, nachdem es gelöst

ist, sofort wieder als das HCl-Salz vollständig aus, welchen Übergang man beim Bewegen des Reagierröhrehens sehr deutlich beobachten kann.

Läst man in die Lösung des Methacetins einen Tropfen konzentrierter Salpetersäure fallen, so dass derselbe auf den Boden des Reagierröhrchens sinkt, und bewegt dann das Gläschen, um den Tropfen in der ganzen Flüssigkeit zu verteilen, so färbt sich dieselbe braungelb, allmählich rothbraun werdend; die Phenacetinmischung ebenso behandelt wird erst nach einiger Zeit gelblich, nie rotbraun; die Acetanilidmischung bleibt stets farblos.

Sehr verschieden sind die Verhältnisse der erwärmten und nicht erwärmten salzsauren Lösung in Bezug auf die Einwirkung 3 proz. Chromsäurelösung. Während die gekochten, wieder erkalteteu und dann verdünnten Lösungen von Methacetin und Phenacetin durch einige Tropfen 3 proz. Chromsäurelösung blutrot gefärbt werden und Acetanilid gelb bleibt, tritt eine ganz andere Farbe auf, wenn man je 0,1 der Stoffe mit 5 bis 6 ccm kalter konzentrierter Salzsäure übergiefst und mehr Chromsäurelösung, 15 bis 20 Tropfen, rasch zugiefst und durchschüttelt. Methacetinlösung färbt sich sofort vollständig grünblau; Phenacetin bleibt einige Minuten rein gelb, um dann ebenfalls grün zu werden, und Acetanilid wird erst nach mehreren Stunden grün.

Mit Hilfe dieser letzten Reaktion lassen sich nicht nur die drei Körper von einander unterscheiden, sondern dieselbe gestattet auch, die Vermischung von Phenacetin mit Methacetin nachzuweisen, denn sind Phenacetin nur geringe Mengen von Methacetin beigemischt, so färbt sich die Lösung sofort grünlich, während reine Phenacetinlösung einige Minuten rein gelb bleibt. Eine wesentliche Bedingung zur Ausführung und zum exakten Eintreten der beschriebenen Reaktionen ist, daß die oben angegebenen Mengen- und Zeitverhältnisse ganz genau eingehalten werden.

(Pharm. Zeit. 34, p. 546.)

Zur Ausführung von Schmelzpunktbestimmungen, die bekanntlich das sicherste Kriterium für die Reinheit der vielen "neueren Arzeneimittel", womit die organische Chemie fortgesetzt den Arzeneischatz bereichert, abgeben, die aber bis jetzt in den Apotheken nur selten gemacht worden, weil man vor der vermeintlichen Umständlichkeit einer solchen Bestimmung zurückschreckt, gibt E. Ritsert folgende Anleitung:

Ein Rundkölbehen von 50 bis 60 ccm Inhalt füllt man bis zur Hälfte mit konzentrierter reiner Schwefelsäure an; in diese taucht man ein bis zu 360° anzeigendes Thermometer ein, welches durch einen mit einem Ausschnitt versehenen Gummistopfen in dem Halse des Kölbehens befestigt ist. Die Substanz, von welcher der Schmelzpunkt bestimmt werden soll, wird, gepulvert und getrocknet, einige Millimeter hoch in ein kleines Kapillarröhrchen von etwa 2 cm Länge gefüllt, dann drückt man dieses Röhrchen so an das untere Ende des Thermometers an, daß es, seiner ganzen Länge nach mit Schwefelsäure befeuchtet, an dem Thermometer haften bleibt. Diese Kapillarattraktion wirkt so stark, daß auch beim Eintauchen bis zur Hälfte oder zwei Dritteln des Röhrchens dasselbe nicht losgeschwemmt wird. Hat man in dieser Weise das Thermometer in das an einem Stativ befestigte Kölbehen gebracht, so erwärmt man allmählich unter immerwährendem Hin- und Herbewegen der Flamme und steigert namentlich dann die Temperatur sehr langsam — von ½ zu ½ Grad —, wenn dieselbe den Schmelzpunkt des betreffenden Körpers bald erreicht hat. Der Schmelzpunkt ist erreicht, sobald sich an einer Stelle im Schmelzröhrehen Tröpfehen zeigen. Wird diese Temperatur einige Zeit beibehalten, so wird der Körper in seiner ganzen Masseschmelzen, wenn er rein ist; bedarf es jedoch einer Temperatursteigerung, um den festen Körper zu einer gleichmäßigen Flüssigkeit zu schmelzen,

so kann man überzeugt sein, ein Gemisch mehrerer Körper vor sich zu haben.

Der hauptsächlichste Vorteil dieser Methode liegt in der Verwendung sehr leichter, dünnwandiger Kapillarröhrchen, welche ohne Hilfe eines Gummibandes von selbst an dem Thermometer haften bleiben und ferner vermöge ihrer dünnen Wandung die Wärme rascher einwirken lassen, als die dickwandigen Gläschen. Solche Kapillarröhrchen erhält man durch Ausziehen von dünnwandigen Reagiergläschen, Glasröhren erfüllen kaum den Zweck. Um aus einem Reagierröhrchen möglicht viele solcher Röhrchen herzustellen, schmilzt man an das untere Ende ein Stück Glasstab oder Glasrohr als Handhabe an, erwärmt dann das Reagierröhrchen etwa 1 cm vom Ende entfernt unter fortwährendem Umdrehen über einer Gasflamme und zieht dann zu einem dünnen Faden (Stopfnadeldicke) aus. Ein Reagiergläschen läfst sich fünf- bis siebenmal ausziehen. Die Glasfäden teilt man in kleine Stückchen von 2 bis 3 cm Länge, schmilzt das eine Ende zu und hat so einen Vorrat für viele Bestimmungen. (Pharm. Zeit. 34, p. 551.)

Reinigung des Lackmusfarbstoffs. Zur Herstellung eines Lackmusfarbstoffs von großer Reinheit empfiehlt O. Foerster folgendes, etwas umständliches Verfahren: Käufliches Lackmus wird zunächst mit gewöhnlichem Spiritus in der Kälte extrahiert, hierauf mit Wasser digeriert, die Lösung wird filtriert und eingedampft. Der Rückstand wird wiederum in Wasser gelöst, filtriert und das Filtrat mit absolutem Alkohol, dem etwas Eisessig zugesetzt war, gefällt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und mit Alkohol ausgewaschen, wobei ein violetter, fluorescierender Farbstoff in Lösung geht, dann nochmals in Wasser gelöst und die Fällung und das Auswaschen wie vorhin wiederholt, wobei ein roter, in alkalischer Lösung violetter Farbstoff gelöst wird. Der Niederschlag auf dem Filter wird nun getrocknet und dabei wiederholt mit Alkohol durchfeuchtet, um die Essigsäure zu vertreiben (? d. Ref.), dann nochmals in Wasser gelöst und die Lösung filtriert. Das Filtrat wird schließlich mit ammoniakalischem Alkohol versetzt, der Farbstoff-Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet. (Zeit. f. analyt. Chemie 28, p. 428.)

Diachylon-Wundpuder wird nach "Pharm. Zeit." in der Weise hergestellt, daß einerseits 2 Teile Bleiacetat in 10 Teilen Wasser, andererseits 3 Teile Ölseife in 16 Teilen Wasser gelöst und beide Lösungen zusammengegossen werden. Der entstandene Niederschlag wird ausgewaschen und abgepreßt; 10 Teile desselben werden mit 100 Teilen Stärkepulver und 3 Teilen Borsäurepulver gemischt.

Maisöl. In den Vereinigten Staaten wird bekanntlich die Stärke zum weitaus größten Theile aus Mais hergestellt. Die Trennung des harten, stärkemehlreichen Endosperms von dem Keim geschieht in den Stärkefabriken durch Centrifugalmaschinen. Die Keime galten seither als fast wertloses Nebenprodukt, neuerdings aber wird ihnen das fette Öl, woran sie sehr reich sind, durch hydraulische Pressen entzogen. Dieses Maisöl ist ein nicht trocknendes Oel, im rohen Zustande gelb, gereinigt nahezu farblos, hat einen milden Geschmack und schwachen, maisfruchtähnlichen Geruch. Nach G. W. Kennedy eignet es sich sehr gut zur Anfertigung aller offizinellen Linimente, Salben und Pflaster und kann Olivenöl vollständig ersetzen. Überdies ist es, seiner massenhaften Produktion wegen, sehr billig. (New-Yorker Pharm. Rundschau 7, p. 183.)

Über Tinkturen. Im Anschluss an seine früheren Arbeiten über die Zusammensetzung beziehentlich beste Bereitungsweise der Tinkturen (Archiv Band 225, Seite 311; vergl. auch Band 226, Seite 32) hat

M. C. Traub die Beschaffenheit einiger vierzig von ihm selbst mit größster Sorgfalt bereiteten Tinkturen geprüft, indem er das spez. Gewicht derselben feststellte, den Trockenrückstand ermittelte und den Alkoholgehalt — im Vergleich zu dem zur Herstellung verwendeten Alkoholbestimmte.

Die Alkoholstärke nimmt in den Tinkturen um durchschnittlich 5° ab, so nämlich, dafs, wenn man zur Bereitung einen 90 gradigen Weingeist verwendet, in der fertigen Tinktur ein etwa 85 gradiger Weingeist, und bei Verwendung von 70 gradigem Weingeist ein etwa 65 gradiger Weingeist wiedergefunden wird. Die bezüglich des spez. Gewichtes und des Trockenrückstandes erhaltenen Zahlen stimmen in den meisten Fällen mit denen von E. Die terich gefundenen überein, einige Tinkturen aber zeigen recht auffällige Abweichungen z. B.

|   | Spez. Gewicht   | Proz. Trockenrückstand   |  |  |  |  |  |
|---|---|--|--|--|--|--|--|
|   | Traub Dieterich   | Traub Dieterich  |  |  |  |  |  |
| Tinct. Arnicae flor.  " Asae foetidae.  " Capsici | 0,900 bis 0,910 0,898 bis 0,910 0,840 , 0,860 0,855 , 0,870 0,827 , 0,846 0,837 , 0,842 | 2,94 bis 3,39 1,10 bis 1,73<br>4,48 , 7,32 8,07 , 10,32<br>1,94 , 2,27 1,06 , 1,46 |  |  |  |  |  |
| " Colocynthidis .<br>" Digitalis<br>" Rantahiae   | 0,899   | 3,10   |  |  |  |  |  |

Für die ganz wesentlichen Differenzen, die diese Tinkturen in ihrem Gehalte an Trockensubstanz aufweisen, während ihre spez. Gewichte nicht weit von einander liegen, weiß Traub zur Zeit keine Erklärung zu geben, hofft aber durch weiter fortgesetzte Versuche dazu zu gelangen. (Schweiz. Woch. f. Pharm. 27, p. 269.)

Unguentum Lanolini. Die zähe, klebende Konsistenz des Lanolins erschwert seine Verwertung als Salbengrundlage, trotz seiner sonstigen Vorzüge, wesentlich. H. Helbing empfiehlt an Stelle des reinen Lanolins ein Unguentum Lanolini: 65 Teile Lanolinum anhydricum, 30 Teile Paraffinum liquidum und 5 Teile Ceresin werden zusammengeschmolzen und 30 Teile Aqua destillata eingerührt. Diese Mischung hat eine weiche, geschmeidige Konsistenz; die damit bereiteten Salben halten sich sehr gut, haben ein vortreffliches Aussehen und färben sich nicht an der Oberfläche, wie dies bei Lanolin fast immer der Fall ist. (Pharm. Zeit. 34, p. 533.)

Über Verbandstoffe. A. Ganswindt veröffentlicht in der Pharm. Centralh, eine Betrachtung über "unsere Verbandstoffe vom textilchemischen Standpunkte aus" und gelangt zu dem Schlusse, daß es sich empfehlen wird, von der jetzt allgemein gebräuchlichen Baumwollfaser wieder zur Leinenfaser zurückzukehren. Bis vor etwa 20 Jahren stellte, wie bekannt, die gezupfte Charpie den Inbegriff aller Verbandstoffe dar. Diese Charpie bestand aus den Ketten- und Schußfäden leinener Gewebe und diente, flach ausgebreitet, als Substrat für Salben oder zum Imprägnieren mit antiseptischen Flüssigkeiten. Von "Verbandstoffen" in der jetzigen Bedeutung kann man eigentlich erst sprechen, seitdem die entfettete Baumwollwatte als Grundlage für antiseptische oder medikamentöse Zusätze in Aufnahme gekommen ist. Man wählte dieses Substrat wegen der leichten Herstellbarkeit in sauberer und feiner Form, hauptsächlich aber, weil man darin eine fast chemisch reine Cellulose und einen indifferenten Körper erblickte. Daß diese Annahme

eine irrige ist, haben die Arbeiten über die quantitative Bestimmung des Sublimatgehaltes in den Sublimatverbandstoffen sattsam bewiesen.

Man möge daher statt der Baumwollfaser die Leinenfaser wieder einführen, nicht wie ehemals in Form der gezupften Charpie, sondern in Form des Flachsvorgespinstes, wie solches von den Anlegemaschinen kommt und annähernd der Baumwollwatte entsprechen würde. Durch wiederholtes Abkochen mit Seife und Behandlung mit Ammoniak wäre dieses Leinenvorgespinst von den Spinnfetten vor der Verwendung als Verbandstoffmaterial zu reinigen. Leinenfaser ist zwar ebenfalls Cellulose, aber die physikalische Struktur der Leinenfaser ist bekanntlich eine ganz andere als die der Baumwolle; sie ist ferner ein besserer Wärmeleiter wie Baumwolle und was das Verhalten der Leinenfaser gegen Chemikalien betrifft, so ist ihre Affinität nur etwa 1/6 bis 1/7 so groß als die der Baumwolle; zur Überführung in Oxycellulose braucht sie ebensoviele Wochen, als die Baumwolle Tage. Mit Baumwolle gleichzeitig 2 Minuten in konzentrierte Schwefelsäure eingelegt, dann rasch mit verdünnter Kalilauge, schliefslich mit Wasser nachgewaschen, wird Baumwolle gelöst, die Leinenfaser aber noch nicht angegriffen. Nur gegen starke Alkalien ist die Leinenfaser empfindlicher als Baumwolle; diese aber kommen bei der Verbandstofftechnik nicht in Betracht. Sonst ist Leinen in jeder Hinsicht resistenter als Baumwolle; es ist auch minder hygroskopisch, auch dem Schimmeln und Modern nicht entfernt so unterworfen als die Baumwollfaser, so dass bei Verbandstoffen aus Leinen eine einfachere Verpackung Platz greifen könnte. Jedenfalls würde die Einführung der Leinencellulose in die Verbandstofftechnik für letztere einen großen Fortschritt bedeuten. (Pharm. Centralh. 30, p. 521.) G. H.

## Therapeutische Notizen.

Hydracetin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH — NH — COCH<sub>3</sub>, ist ein weißes, krystallinisches, geruch- und fast geschmackloses Pulver, leicht löslich in Weingeist, schwer in Wasser. Das Hydracetin oder Acetyl-Phenylhydracin ist der wirksame Bestandteil des von Dreschfeld als Antipyreticum erkannten Pyrodins, in welchem es bis zu 25 Proz. enthalten ist.

Das reine Hydracetin besitzt stark reduzierende Eigenschaften, es reduziert Quecksilber- und Eisenoxyd zu Oxydulen, scheidet aus alkalischer Kupferlösung schon in der Kälte rotes Kupferoxydul und aus alkalischer Silberlösung metallisches Silber aus; in Substanz mit einer Mischung von 98 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 2 Teilen Salpetersäure ver-

setzt, gibt es eine tief karminrote Färbung.

Von P. Guttmann angestellte Tierrersuche zeigten, daß dieses Mittel schon in geringen Gaben toxisch wirkt, indem Kaninchen, wenn man ihnen eine wässerige Lösung von 0,5 g Hydracetin in die Bauchhöhle brachte, nach einem Tage starben. Im Blute der mit Hydracetin vergifteten Tiere ließen sich zahlreiche Zerfallsprodukte von Blutkörperchen nachweisen und konnte Guttmannn die Entstehung derselben bei

Zusatz von Hydracetinlösung zu normalem Blute beobachten.

Das Hydracetin fand Verwendung bei akutem Gelenkrheumatismus und Ischias, was vorübergehend gute Erfolge erzeugte, ebenso bewährte es sich als Antipyreticum bei 48 hochfiebernden Kranken. Äußerlich wurde es als Einreibung bei Psoriasis, wegen seiner stark reduzierenden Eigenschaften, und zwar als 10 proz. Vaselinesalbe, mit gutem Erfolg angewendet. Freilich mahnen die stark reduzierenden Eigenschaften des Mittels zur Vorsicht und empfiehlt Guttmann, als Dosis für Erwachsene 0,1 g pro die als einmalige Gabe oder 0,05 g zweimal unter Einhaltung eines Zwischenraums von einer Stunde zu geben. Zur Vermei-

dung von Intoxikationen soll die Tagesdosis von 0,1 g nicht länger als drei Tage hintereinander gegeben werden. (Aus Berl. klin. Wochenschr. 1889, 20, durch Therap. Monatsh. 1889, 7.)

Haarwasser für die Kopfhaut. Prof. Liebreich betont im Juliheft d. J. seiner Therap. Monatshefte (unter "Praktische Notizen") mit Recht, daß es sehr zu wünschen sei, daß bei den offenbaren Fortschritten, welche die hygienische Hautpflege in letzter Zeit gemacht habe, statt der von Friseuren erfundenen und gefertigten Präparate, welche zur An-wendung kämen, solche von Ärzten verschrieben und in den Apotheken angefertigt würden. In solchen Fällen, wo das Bedürfnis vorliege, eine zu stark absondernde Kopfhaut und Haar von Fett und Schmalz zu befreien und wo die Anwendung von Luft und Wasser gemieden werden müsse, wie dies besonders bei Frauen der Fall sei, die durch das langsame Trocknen der Haare sich Erkältungen zuzögen, empfiehlt er eine Mischung von 50,0 g Spir. aethereus und 5 bis 7 g Tinctura Benzoës, unter Zusatz irgend eines wohlriechenden Öles, welche Mischung, weil sehr flüchtig, gut verschlossen aufbewahrt und weil leicht entzündlich, nicht in der Nähe eines brennenden Lichtes oder Lampe angewendet werden solle. Die Prozedur kann einige Male in der Woche vorgenommen werden und liesse sich Saborrhoea capitis dadurch zum Verschwinden bringen. Werden die Haare beim Gebrauch dieses Mittels zu trocken, so setzt man dasselbe für einige Zeit aus oder gebraucht von ranzigen Fetten freie Pomaden.

Über die in der königlich preußischen Armee gesammelten Erfahrungen über Anwendung von Chromsäurelösung gegen Fußschweiße berichtet die "Deutsche Milit. Zeitschr." 1889, 5, daß die Wirkung der Chromsäure auf die an übermäßiger Schweißabsonderung leidenden Füßse eine ganz auffallend günstige sei. In den meisten Fällen genügt eine zwei- bis dreimalige, alle 8 bis 14 Tage vorgenommene; Einpinselung. Das Mittel wurde bei 18 000 Leuten angewendet, von denen 42 Proz. als geheilt, 50 Proz. als gebessert und 8 Proz. als ungeheilt angesehen werden können. — Es empfiehlt sich eine 5 proz. Lösung auf die vorher gebadeten und gut getrockneten Füßse einige Zeit vor dem Schlafengehen aufzustreichen. Selbstverständlich müssen die Füßse keine Wunden haben. (Durch therap. Monatsh. 1889, 7.)

Gegen Nachtschweiße der Phthisiker empfiehlt Prof. O. Rosenbach (Breslau) die Applikation einer Eisblase auf das Abdomen während einiger Stunden der Nacht, welches Verfahren alle bekannten Antidrotica an Wirksamkeit übertreffen soll.

Phenacetin ist mit gutem Erfolge von Dr. R. Heimann gegen Keuchhusten angewendet worden in viermaligen Dosen von 0,1 bei ca. drei- bis vierjährigen Kindern. (Durch therap. Monatsh. 1889, 7.)

Über die therapeutische Wirkung von Rubidium-Ammonium-Bromid veröffentlicht Prof. Dr. Karl Laufenauer in Budapest eine vorläufige Mitteilung in dem therapeutischen Monatsheft vom August d. J., aus welcher hervorgeht, dass die Verbindung auf Anregung des Verfassers von Géza v. Kaslowszky, Assistent am dortigen chemischen Institute dargestellt worden ist und dass seine antipileptische Wirkung eine viel bedeutendere ist, als die der verwandten Brompräparate.

Das Rubidium-Ammonium-Bromid ist ein weißes oder etwas gelbliches, krystallinisches Pulver, in dem gleichen Gewicht Wasser löslich, ohne Krystallwasser. Auf Platindraht in die farblose Flamme gebracht, färbt es diese rot; im Reagenzglase erhitzt, verflüchtigt es sich teilweise unter Hinterlassung eines weißen Rückstandes. Mit Natronlauge erwärmt

entwickelt es Ammoniak. Wird seine mit etwas Chlorwasser vermischte wässerige Lösung mit Chloroform versetzt, so färbt sich dieses rötlichgelb. Die Verbindung besteht aus einem Molekül Rubidiumbromid und drei Molekülen Ammoniumbromid, RbBr. 3(NH4Br). Die Verordnungsweise geschieht nach folgender Formel:

 Rp. Rubid. Ammon. Bromati.
 6,0

 Aq. destill.
 100,0

 Syr. Citri
 20,0

Mds. Jeder Efslöffel enthält 1 g Rubidium-Ammonium-Bromid,

Die wirksamen Dosen fangen bei 2 g an, die größte Menge beträgt 5 g pro dosi und 7 bis 8 g pro die.

Hyoscin und Hyoscinhydrobromat. Dr. Otto Dornblüth, Arzt der Provinzial-Irrenanstalt in Kreuzburg O.S. hat vergleichende Beobachtungen mit dem Hyoscin von E. Merck und dem Hyoscinhydrobromat der chemischen Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering angestellt und gefunden, daß beide in der Wirkung durchaus gleich sind, während das letztere nur halb soviel kostet als das erstere. (Therap. Monatsh. 1889, 8.)

### Vom Auslande.

Beim Studium der Bedingungen, unter welchen organische Pflanzensäuren durch das Chlorophyll reduziert werden, gelang es Balls, ein Kohlehydrat zu isolieren, welches dem Arabin des arabischen Gummi sehr nahe steht, wie dieses der Formel  $C_6H_{10}O_5$  entspricht. Gleiche Quantitäten Weinsäure und Ferrosulfat — letzteres den Eisengehalt des Chlorophylls vorstellend — wurden in einer möglichst kleinen Menge Wasser gelöst, auf dem Wasserbade erwärmt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit Kalkmilch neutralisiert, filtriert und das Filtrat abermals zur Trockne verdampft. Es hinterblieb ein zäher, dicker Syrup, welcher nach dem Erkalten eine krystallinische Calciumverbindung der Formel  $(C_6H_9O_5)_2Ca + 9H_2O$  vorstellte. Aus dieser Verbindung wurde ein — Isoarabin genanntes — Kohlehydrat in Gestalt eines fast farblosen Syrups isoliert, welches Fehling'sche Lösung nicht reduzierte, die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ablenkte und sich im übrigen wie die Glieder der Gruppe  $C_6H_{10}O_5$  verhielt. (Nature, April 25, p. 613, by Pharm. Journ. and Transact. June 8, 1889, No. 989, p. 992.)

Über die Umwandlung der Ölsäure in Stearinsäure haben Wilde und Reychler Untersuchungen angestellt. Beim Erhitzen von Ölsäure mit 1 Proz. Jod in zugeschmolzenen Röhren auf 270° bis 280° resultierte ein Gemenge von Fettkörpern, welches 70 Proz. Stearinsäure enthielt. Ein Drittel der verwandten Jodmenge wurde als Jodsäure vorgefunden. Brom wirkte ähnlich wie Jod und lieferte eine feste Fettsäure vom Schmelzpunkte 51,5°: Chlor gab eine Fettsäure vom Schmelzpunkte 81,5°. Zusatz von Kolophon soll die Einwirkung der Agentien auf die Ölsäure befördert haben. Man nimmt an, daß die ungesättigte Ölsäure zuerst das Jod absorbiert, dann Jodsäure abgibt, welche auf die Ölsäure einwirkt unter Bildung von Stearinsäure und Regeneration des Jods. (Journ. Soc. Chem. Ind., by Pharm. Journ. and Transact. No. 994, July 13, 1889, p. 26.)

J. Ogle untersuchte **Tragakant** zur Feststellung seiner **Löslichkeit**; eine vorzügliche syrische Sorte, welche geprüft wurde, enthielt 18,92 Proz. Feuchtigkeit, gab bei 6 stündiger Digestion bei 80°C. an Wasser 44,33 Proz. löslichen Anteil ab (auf Trockensubstanz berechnet); letztere bestand,

wie aus der Aschenanalyse hervorging, zum größeren Teil aus Calciumund Kaliumphosphat. Das Filtrat der Gummilösung wurde durch Weingeist gefällt und gab mit basischem Bleiacetat eine weiße, gelatinöse Masse. Durch Borax wurde kein Niederschlag hervorgerufen (Unterschied von Arabin), wohl aber durch Natriumstannat sowie durch neutrales Bleiacetat. Nach dem Kochen mit Salzsäure reduzierte sich Fehling'sche Lösung sofort. — Der in Wasser unlösliche Gummi-Anteil war löslich in Kalilauge: Kalkwasser schien keine lösende Einwirkung auszuüben. Der untersuchte Tragakant gab 2,75 Proz. Asche; der in Wasser lösliche Teil derselben bestand aus den Phosphaten des Kaliums und Natriums, der unlösliche Teil aus Calciumcarbonat mit Spuren von Magnesiumsalzen. Zusammengestellt, sind die Resultate der Untersuchung folgende:

> Asche
>  2,75
>
>
>  Unlösliches Gummi
>  42,39
>  100.00 Proz.

(Pharm. Journ. and Transact. No. 993, July 6, 1889, p. 3.)

Dunstan berichtet über das Vorkommen von Skatol im Pflanzenreiche. Unter den vielen Drogen des Pharmaceutical - Museum, welche Hanbury selbst gesammelt hatte, befindet sich auch ein Holz mit der Signatur: Celtis reticulosa, welches einen unerträglichen Geruch besitzt. Von Holmes auf letztere Thatsache aufmerksam gemacht, trat Dunstan der Sache näher und hielt den Geruch für den dem  $\alpha$ -Naphtylamin charakteristischen. Bei der Destillation mit Wasser wurde eine kleine Menge einer festen, krystallinischen Substanz erhalten von fäkalem Geruche und nach der Reinigung bei 93,5 °C. schmelzend. Die physikaund chemischen Eigenschaften sprachen also nicht für a-Naphtylamin. Die Elementaranalyse des Pikrates führte zur Formel C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N (Methylindol); — es scheint also der Körper identisch zu sein mit Pr. 3 Methylindol oder Skatol, welches Brieger 1877 aus den menschlichen Faeces isolierte und Salkowski als Produkt von Fäulnisprozessen tierischer Stoffe erhielt. Das Skatol der Celtis reticulosa entspricht in allen chemischen und physikalischen Eigenschaften dem synthetischen Skatol aus Propyliden-Phenylhydracid, (Pharm. Journ. and Transact. No. 990, June 15, 1889, p. 1010.)

In einer Mitteilung an die "Royal Society" berichten Lander und Macfayden über die Fermentwirkung von Bakterien. Der Zweck der Untersuchungen war, festzustellen, ob Mikroben auf den Boden, auf welchem sie wachsen, unter Vermittelung von Fermenten einwirken und, wenn dies der Fall, ob die Isolierung des Fermentes, sowie seine Wirkung, auch nach Entfernung der Mikroben ausgeführt bezw. demonstriert werden könnte. Versuche wurden angestellt mit Koch's Spirillum, Finkler's Spirillum, einem putrefakten Mikrokokkus, einem Räudebazillus und Welford's Milchbazillus. Der putrefakte Bazillus gab negative Resultate; anders verhielten sich die übrigen Mikroorganismen. Es wurde festgestellt, dass derjenige Bazillus, welcher Gelatine verflüssigt, eben diese Wirkung ausübt unter dem Einflusse eines Enzyms, welches isoliert und dessen Peptonisierungsfähigkeit nachgewiesen werden konnte. Das Enzym ist am aktivsten, wenn es in Fleischbrühe gebildet war: die Wirksamkeit desselben wird verhindert bezw. verzögert in sauren, gefördert in alkalischen Medien. Derselbe Bazillus, auf kohlehydrathaltigem Nährboden kultiviert, ist befähigt, ein — ebenfalls isolierbares — diastatisches Enzym zu produzieren. Das diastatische Enzym beeinflußt Gelatine nicht, andererseits aber übt das auf Gelatine produzierte peptoni-

sierende Enzym keine diastatische Wirkung aus.

Nach diesen Versuchen scheint den Mikroben die Fähigkeit zuzukommen, zum Zwecke ihrer Ernährung Fermente, welche sich dem Nährboden anpassen, bilden zu können. (Nature, May 21, by Pharm. Journ. et Transact. No. 989, June 8, 1889, p. 992.)

Über die Löslichkeit des weißen Präcipitates in Ammoniumearbonat hat Stillingfleet Johnson Versuche angestellt, aus welchen hervorgeht, daß sogar nach vollständiger Ausfällung einer Quecksilberchloridlösung durch Ammoniak zugesetztes Ammoniumearbonat das Präcipitat wieder auflöst. (Chem. News. May 17, p. 234, by The Pharm. Journ. et Transact. No. 989, June 8, 1889, p. 991.)

L. R.

G. André berichtet über die Zusammensetzung und einige Reaktionen der durch Ammoniak aus Quecksilberchloridlösungen gefällten Chlorquecksilberammoniakverbindungen. Die zu den Versuchen benutzten Lösungen enthielten im Liter 33,875 g (1 s Mol.) Sublimat und

4,25 g NH<sub>3</sub>.

Entsprechend der Gleichung  $2NH_3 + HgCl_2 = NH_4Cl + NH_2HgCl$  wurden gleiche Volumina der Lösungen gemischt, der entstandene Niederschlag nach kürzerer oder längerer Zeit (einige Stunden bis mehrere Tage) abfiltriert, gewaschen und bei  $110^0$  getrocknet. Die Analyse ergab, daße er nicht aus reinem Mercuriammoniumchlorid  $NH_2HgCl$  bestand, sondern je nach Länge der Einwirkung des Wassers wechselnde Mengen von Dimercuriammoniumchlorid  $NH_2(HgOHg)Cl$  enthielt. Die Anwesenheit des letzteren Körpers kann leicht durch Erhitzen des bei  $110^0$  getrockneten Niederschlages in einem Glasröhrchen durch die entweichenden Wasserdämpfe nachgewiesen werden.

Nicht allein die Dauer der Einwirkung des Wassers bedingt die Zusammensetzung des Niederschlages, dieselbe ist in zweiter Linie abhängig von dem Grade der Verdünnung der Ammoniakflüssigkeit und der Menge des angewandten Ammoniaks überhaupt. Bei Anwendung eines Überschusses von Ammoniak in sehr konzentrierter Lösung und bei möglichst kurzer Berührung mit Wasser erhält man ein sehr reines Mercuriammoniumchlorid. Andererseits ist ein größerer Überschufs von Sublimat weiter von keinem Einfluß auf die Zusammensetzung des

Niederschlages.

Werden anstatt gleicher Volumina obiger Lösungen steigende Mengen der Ammoniaklösung angewandt, so erhält man einen Niederschlag, der dementsprechend einen wachsenden Gehalt an Dimercuriammoniumchlorid aufweist. Wird der Ammoniakzusatz fortgesetzt, bis das Verhältnis beider Lösungen  $\mathrm{HgCl}_2 + 10\mathrm{NH}_3$  geworden ist, dann besteht schliefslich der Niederschlag nur noch aus Dimercuriammoniumchlorid.

Neben dem Zersetzungsprozefs durch das Wasser läuft gleichzeitig ein anderer entgegengesetzt wirkender Prozefs nebenher, durch welchen die Wirkung des ersteren teilweise und manchmal sogar ganz aufgehoben wird. Das entstandene Chlorammonium wirkt seinerseits auf das Dimercuriammoniumchlorid zersetzend ein; nach der Gleichung NH<sub>4</sub>Cl+NH<sub>2</sub>(HgOHg)Cl= II<sub>2</sub>O+2NH<sub>2</sub>HgCl wird wieder Mercuriammoniumchlorid zurückgebildet. (Ac. de sc. 108, 233, 1889. durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XX, 1889, p. 23.)

Über die verschiedenen Salicylate des Quecksilbers berichten H. Lajoux und Al. Grandval. Verschiedene Angaben über Darstellung und Eigenschaften der im Handel existierenden Salicylate des Quecksilbers veranlassen die Verfasser, auf ihre früheren Angaben über

Hydrargyrum salicylicum hinzuweisen (Journ, de Pharm, et de Chim. 1882). Verfasser machen besonders darauf aufmerksam, dass es nicht nur ein Salicylat des Quecksilbers gibt, sondern zwei Salicylate der Quecksilberoxydulreihe und zwei der Quecksilberoxydreihe.

Die Verfasser beschäftigten sich zunächst nur mit den Salicylaten der Quecksilberoxydreihe, deren Darstellungsweisen von Kranzfeld und anderen in letzterer Zeit angegeben wurden.

Durch Erhitzen von 1 Mol. gelben Quecksilberoxyd mit zwei Mol. Salicylsäure (Kranzfeld gibt nur 1 Mol. Salicylsäure an [Pharm. Zeit. 1888, No. 100]) stellten die Verfasser das Salz von der Formel C7II4HgO3 dar. Es bleibt 1 Mol, freier Salicylsäure übrig und merkwürdigerweise soll sich das Salz überhaupt nicht bilden, wenn zur Darstellung nur die theoretisch nötige Menge, also 1 Mol. Salicylsäure, verwendet wird.

Ein Salicylat von der Formel (C7H5O3)2Hg wird durch Fällung von Mercurinitratiosung mit Natriumsalicylat erhalten, dieses Salz besitzt noch die phenolartigen Eigenschaften der Salicylsäure. (Journ, de Pharm, et de Chim, T. XX, 1889, p. 5.)

P. P. Deherain hat während eines Zeitraumes von 14 Jahren (1875 bis 1889) auf den Versuchsfeldern von Grignon Versuche über Stickstoffgehalt und Stickstoffverbrauch des Bodens angestellt; er kam dabei zu folgenden kurz zusammengefaßten ökonomisch wichtigen Endschlüssen:

Alle Grundstücke mit beträchtlichem Gehalt an gebundenem Stickstoff (2 g pro Kilogramm), deren Kultur jedoch ohne Anwendung von Dünger betrieben wurde, verloren im Laufe der Zeit bedeutende Mengen

von Stickstoff.

Die Verluste überschreiten bei weitem den für die gewonnenen Produkte berechneten Stickstoffgehalt. Dieselben machen sich bei den verschiedenen Anpflanzungen mehr oder minder rasch fühlbar; am schnellsten sind sie in dem mit Runkelrüben bebauten Boden bemerkbar, etwas langsamer bei Maiskulturen, noch geringer ist der Stickstoffverlust in dem mit Kartoffeln oder Getreide angepflanzten Boden.

Nachdem nach mehrjähriger Bebauung des Bodens ohne Anwendung von Dünger der Stickstoffgehalt auf 1,45 bis 1,50 g pro Kilogramm gesunken war, trat keine weitere Verminderung des Stickstoffgehaltes mehr ein, der Boden wurde im Gegenteil wieder stickstoffreicher.

Dieser Stickstoffgewinn jedoch war bei den verschiedenen Kulturen kein sehr bedeutender, nur bei Wiesen war er ein erheblich größerer. (Journ, de Pharm, et de Chim, T. XIX, 1889, p. 600.)

Chemische Zusammensetzung der Steinkohle. Resultate von Analysen der Steinkohlen von Chalonnes, die vorzugsweise zur Fabrikation der Briquettes Verwendung finden. Die Untersuchungen erstreckten sich aut vier verschiedene Gruben.

|             | I.    | II.   | III.  | IV.   |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| Kohlenstoff | 90,60 | 88,30 | 88,90 | 89,60 |
| Wasserstoff | 5,50  | 5,80  | 4,40  | 5,30  |
| Sauerstoff  | 2,90  | 4,70  | 5,70  | 4,00  |
| Stickstoff  | 1.00  | 1.20  | 1.00  | 1.10  |

Eine zweite Tabelle gibt Aufschlufs über den Gehalt an flüchtigen Stoffen, Coaks und Aschenmenge.

| Flüchtige | Stoffe |  |  |  | 22,5  | 29,36 | 27,62 | 30,00 |
|-----------|--------|--|--|--|-------|-------|-------|-------|
| Coaks     |        |  |  |  | 70,70 | 64,44 | 65,60 | 62,88 |
| Asche     |        |  |  |  | 6,80  | 6,20  | 6.78  | 7.12  |

Ein aus der Grube "Désert" stammender Pyrit zeigte folgende Zusammensetzung:

| Eisen .   |      |    |     |    |   |   |  | ۰ |  |  |   | 40,00  |
|-----------|------|----|-----|----|---|---|--|---|--|--|---|--------|
| Schwefel  |      |    |     |    |   |   |  |   |  |  |   | 44,25  |
| Kalk      |      |    |     |    |   |   |  |   |  |  |   | 2,10   |
| Sauerstof | ť.   |    |     |    |   |   |  |   |  |  |   | 0,20   |
| Kohlensä  | ure  |    |     |    |   |   |  |   |  |  |   | 3,30   |
| Feuchtigl | ceit |    |     |    |   |   |  |   |  |  |   | 0,50   |
| Gangart   |      |    |     |    |   |   |  |   |  |  |   | 1,10   |
| Kohle un  | d    | Ve | rlı | 18 | t | ۰ |  |   |  |  | ۰ | 8,55   |
|           |      |    |     |    |   |   |  |   |  |  |   | 100.00 |

(Rev. scientif., durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIX, 1889, p. 610.)

P. Carles empfiehlt die Verabreichung des bei gewissen Krank-heitserscheinungen unentbehrlichen rohen Fleisches in Form eines folgendermaßen bereiteten Fleischbreies: Ca. 100 g rohes Rindfleisch werden auf einem Hackbrett vermittelst eines Messers zu Brei geschabt, letzterer mit einigen Löffeln fetter Bouillon verdünnt und mit Hilfe eines Löffels durch ein Haarsieb getrieben, wobei die Fasern und Sehnen zurückbleiben. Der so erhaltene, durch Bouillon verdünnte Fleischbrei ist, wenn auch passend gewürzt, infolge seines Aussehens und Geschmacks zur dauernden Verabreichung noch nicht geeignet. Durch Zusatz einiger Löffel voll zarten Linsen - oder noch besser Erbsenbreies wird sowohl Aussehen und Geschmack als auch Geruch des Präparats dermaßen verändert, daß ein die Zusammensetzung des Präparats nicht Kennender durch sein Geschmacksorgan die Anwesenheit von rohem Fleisch nicht entdecken wird. Verfasser zieht die Verabreichung des auf obige Art hergestellten Eleischbreies allen Fleischpulvern und Fleischpeptonen des Handels vor, und da bekanntlich sehr viele Patienten gegen rohes Fleisch einen Widerwillen haben, so könnte diesen der Genuss von rohem Fleisch in Form obigen Fleischbreies erleichtert werden. Vor der Verabreichung wird der Fleischbrei durch heisses Wasser auf die gewünschte Temperatur gebracht, ein Erwärmen auf freiem Feuer sowie auch in siedendem Wasser ist unstatthaft. (Bullet. de la Soc. chim., durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XX, 1889, p. 88.)

Einige weitere Metallsulfide haben Arm. Gautier und L. Hallopeau nach ihrem in einem der vorhergehenden Referate beschriebenen Verfahren (Einwirkung von Schwefelkohlenstoffdampf auf die rotglühenden Metalle) dargestellt.

1. Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Nickel. Die Verfasser erhielten zwei von einander verschiedene leicht trennbare Substanzen, einen schwarzen, pulverigen, hauptsächlich aus NiS bestehenden Körper und ein Nickelsubsulfid Ni2S von metallischem, gelblich schimmerndem Aussehen. Letzteres ist eine vollständig unmagnetische Substanz, sie ist leicht pulverisierbar; das Pulver besitzt zuerst ein metallisches Aussehen, nimmt aber beim Reiben schnell ein dunkelgrünes Aussehen an und geht schliefslich in eine völlig schwarze Substanz über, ein Verhalten, das auf verschiedene isomere Modifikationen hindeutet.

Die Dichte von Ni<sub>2</sub>S ist bei 0 ° = 5,66. Weder kaltes noch heißes Wasser wird durch das Nickelsubsulfid zerlegt: verdünnte und konzentrierte heiße Salzsäure wirkt nur langsam darauf ein und entwickelt daraus Schwefelwasserstoff und Wasserstoff: Schwefelsäure verhält sich ebenso; Königswasser ist sein bestes Lösungsmittel. Eine längere Einwirkung von Schwefelkohlenstoffdämpfen verwandelt bei Rotglut das

Nickelsubsulfid in schwarzes pulveriges NiS.

2. Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Chrom.

Als Produkt der Einwirkung wurde eine dunkelgraue Masse erhalten. dieselbe bestand aus einer graphitähnlichen, harten, zerbrechlichen, grauschwarzen Substanz von der Zusammensetzung Cr2S3 und einem in

Königswasser unlöslichen Chromkohlenstoff (10,93 Proz.).

3. Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Blei. Blei wird bei Dunkelrotglut in glänzende, regelmäßige Bleiglanzwürfel übergeführt. Bei Weißglut bildet sich zuweilen ein Sublimat von braungelben. wahrscheinlich aus Bleisulfocarbonat bestehenden, Nadeln. (Ac. d. sc. 108, 1111, 1889, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XX., 1889, p. 91.)

Der Aufbewahrung und Austrocknung des Mehles wird in französischen militärischen Kreisen eine erhöhte Aufmerksamkeit zugewendet. Bousson, pharmacien-major de 1re classe, veröffentlicht in der Revue du service de l'intendence militaire eine dreissig Seiten dieses Journals füllende Arbeit, deren Schlussfolgerungen folgende sind:

Die Mehle sind fortwährend der zersetzenden Einwirkung von Organismen unterworfen. Diese Organismen sind mikroskopischer Natur und vermögen in kürzester Zeit und auf das gründlichste die Mehle zu

verändern.

Die Mehle müssen derart gereinigt werden, dass sie niemals mehr als 25 Proz. Kleie enthalten, weil auch die Bestandteile der letzteren die Stabilität der Mehle beeinflussen.

Die Mehle können eine Stunde lang eine Temperatur von 100° ertragen, ohne dass der Kleber seine zur Brotbereitung erforderlichen Eigenschaften

einbüßt.

Das Trocknen der Mehle bietet eine Garantie für die Haltbarkeit derselben und wirkt gleichzeitig sterilisierend und entwässernd.

Während des Trockenprozesses muß das Mehl fortwährend um-

geschaufelt werden.

Die Konservemehle dürfen nicht mehr als 5 Proz. Naturfeuchtigkeit enthalten und müssen in luftdicht verschlossenen Kisten aufbewahrt werden. Das Einpacken in die Kisten muß unmittelbar nach der Entwässerung geschehen, jedoch nicht eher, als bis die Temperatur des Mehles auf 35 bis 40° gesunken ist. (Journ. de Pharm. et de Chim., T. XX, 1889. n. 61.)

J. Sch.

### C. Bücherschau.

Ausführliches Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie, bearbeitet von Dr. Ernst Schmidt, ordentlicher Professor der pharmaceutischen Chemie und Direktor des pharmaceutisch-chemischen Instituts der Universität Marburg. Zweite vermehrte Auflage. Zweiter Band. Organische Chemie. Zweite Abteilung. Braunschweig, Druck und Verlag von

Friedrich Vieweg und Sohn. 1889.

Von Schmidt's Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie ist erst jüngst (Archiv 1889, p. 525) die erste Abteilung des zweiten, die organische Chemie umfassenden Bandes besprochen worden, und schon liegt in anerkennenswert schneller Folge die zweite Abteilung dieses Bandes vor. Dieselbe beginnt mit den Acrylverbindungen, denen die Aminbasen folgen, bereichert gegen die erste Auflage des Werkes u. a. um Putrescin, Cadaverin und Neuridin. Dann folgt das wichtige Kapitel der Cyanverbindungen, wo bei der Prüfung des Bittermandelwassers die maßanalytische Bestimmung nach Vielhaber und eine Bestimmungsmethode des Benzaldehyds neu aufgenommen ist. Hieran reihen sich die Amidderivate der Kohlensäure und der Thiokohlensäure, sowie die Harnsäure und deren Derivate, welch letzterer Abschnitt eine vorzügliche Anleitung zur qualitativen und quantitativen Prüfung des Harns bietet. Verfasser behandelt sodann das große Gebiet der Kohlehydrate, welches den neueren Forschungen entsprechend nicht geringe Erweiterungen erfahren hat, und geht nunmehr zum zweiten Hauptabschnitte: den organischen Verbindungen mit geschlossener Kohlenstoffkette, über. Auf etwa 130 Seiten werden die Kohlenwasserstoffe, ihre Halogen-, Nitro- und Amidoderivate, die Phenole, aromatischen Alkohole und Aldehyde, aromatischen Ketone. Säuren und Oxysäuren behandelt, darauf die Benzolderivate mit zwei oder mehreren Benzolkernen: die Verbindungen der Diphenyl- und Naphtalingruppe, sowie die Anthracen- und Phenanthrenverbindungen. Fluoranthen, Pyren, Chrysen u. s. w.

Den dritten Hauptabschnitt der organischen Chemie bilden die Teerfarbstoffe, den vierten die ätherischen Öle, von denen in vorliegender

Abteilung noch einige Terpene besprochen werden.

Die Ausführung der einzelnen Kapitel ist eine ganz vorzügliche, in jeder Weise sorgfältige, wie das früher schon mehrfach hervorgehoben worden ist und deshalb hier nur kurz erwähnt werden soll.

Geseke. Dr. Carl Jehn.

Nach Ausgabe der Pharmacopoea austriaca editio VII hat der Herr Verfasser der "Pharmakognosie für den Erstunterricht", Karl Kreuz, diese durch "Nachträge" ergänzt (kaiserlich königliche Hofdruckerei C. Fromme in Wien). Nach Familien geordnet, werden zunächst die Stammpflanzen der neu aufgenommenen Drogen angegeben und über Vaterland, Verwendung etc. in gleicher Weise wie in dem betreffenden Aus der Familie der Filices werden die Paleae Lehrbuche berichtet. haemostaticae — Cibotium Baromez J. Sm. — erwähnt, aus den Koniferen I. Dammara — Agathis loranthifol. Salisb. —, II. Kolophonium — Pinus Laricio Poir. und Pinus silvestr. L. —, III. Ol. templini — Pinus Pumilio Haenke -, IV. Juniperus commun. L. und V. Terebinth. Veneta - Pinus Larix I. Von den Apocynaceae sind I. Cortex Quebracho — Aspidosperma Quebracho Schlecht. —, II. Semen Strophanthi — Strophanthus hispid. DC. - aufgefürt. Von beiden Drogen werden zunächst die Stammpflanzen näher beschrieben, über Vorkommen berichtet und darauf diese selbst eingehender charakterisiert. In gleicher Weise wird weiter Radix Hydrastidis — Hydrastis Canadens. L. —, Folia Coca — Erythroxilon Coca Lam. —, Cortex Rhamni Purshiani, Sagrada-Rinde — Rhamnus Purshianus DC. —, Araroba depurata — Andira Araroba Aguiar —, Balsamum Tolutanum, Catechu und Lignum Santal. rbr. besprochen. Bertram.

Die natürlichen Pflanzenfamilien nebst ihren Gattungen und wichtigeren Arten, von A. Engler und K. Prantl. Leipzig, Verlag von Engelmann, 1889. Lieferung 35 und 36. Die erstere bringt den Schluß der 1. Abteilung des HI. Teiles nebst Register und Titel. Zur Besprechung gelangen zunächst die Balanophoraceae durch A. Engler—nit 72 Einzelbildern in 12 Figuren—, meist fleischige, in den tropischen und subtropischen Ländern auf Wurzeln von Holzgewächsen parasitisch lebende chlorophyllose Pflanzen. Darauf folgen die Aristolochiaceae von H. Solere der-München— mit 30 Einzelbildern in 10 Figuren—

Die etwa 200 Arten fassende Familie zerfällt in die I. Asareae, II. Apameae und III. Aristolochieae, von denen die erste und letzte in der heißen und gemäßigten Zone, die zweite nur in der ersteren angetroffen werden. Von den Aristolochieae sind verschiedene Species als Heilmittel gegen Schlangenbiß im Gebrauch. Den Schluß der Lieferung bilden die den Tropen angehörenden Rafflesiaceae mit der Unterfamilie Rafflesieae apodantheae und Cytineae und die Hydnoraceae (6 Einzelbilder in 3 Figuren), beide bearbeitet von Graf zu Solms. Beide finden in den Tropen ihre geographische Verbreitung, ihre verwandtschaftlichen Beziehungen sind noch nicht endgiltig festgestellt.

In Lieferung 36 (5. Abteilung des IV. Teiles) findet die Besprechung der Campanulaceae mit ihren zahlreichen Gattungen ihre Fortsetzung. Hieran schließen sich die Goodeniaceae mit 32 Einzelbildern in 6 Figuren, von denen die meisten Arten auf Australien beschränkt, und die Einleitung in die Condolleaceae. Beide Familien sind von Schönland-Oxford bearbeitet. Diese Lieferung bringt dann weiter die ersten beiden Bogen der 1. Abteilung des I. Teils, der Kryptogamen, und zwar zunächst die Myxomycetes (Schleimpilze, Pilztiere), bearbeitet von J. Schröter-

Breslau.

Die Besprechung erfolgt unter denselben Rubriken und in gleicher Weise wie bei den Phanerogamen: Litteratur, Merkmale, Vegetationsorgane, geographische Verbreitung etc.; eingefügt sind noch zwei weitere über Fortpflanzung und Ruhezustände. Die Ausführung ist auch hier, wie bisher, eine vorzügliche. Die beigegebenen Zeichnungen sind vortrefflich und erleichtern das Studium ganz wesentlich.

Bertram.

Von "Köhler's Medizinalpflanzen, I. Abteilung, die offizinellen Pflanzen" — Gera-Untermhaus — liegen die Lieferungen 40 bis 43 incl. zur Besprechung vor. Sie enthalten die Tafeln 146 bis 159 mit den

nachverzeichneten Abbildungen:

Coriandrum sativum L., Dorema Ammoniacum Don., Ferula Scorodosma Benth. u. Hook., Aloe socotrina Lam., Laminaria Cloustoni Edm., Ipomea Purga Hayne, Quassia amara L., Quercus Suber L., Ferula galbaniflua Boiss. u. Buhse, Conium macul. L., Trigonella Foenum graecum L., Cassia acutifol. Delile, Theobroma Cacao L. — 2 Tafeln, eine enthaltend blühenden Zweig mit Blatt und Blütenorganen, die andere mit Frucht und Bohnen —, Gossypium barbadense L. und Euphorbia resinifera Berg. Dieselben sind gleich den früheren nach Zeichnung und Kolorit vorzüglich und geben, nach den unserer Flora angehörigen zu schließen, ein scharfes und naturgetreues Bild der betreffenden Mutterpflanzen. Wie bisher, sind bei jeder zahlreiche anatomische Ausführungen ihrer offizinellen Teile beigegeben. Wir finden weiter in den vier Lieferungen den Text zu den Tafeln 127 bis 144, die durchweg nach Originalzeichnungen von Herrn Prof. Schmidt-Berlin angefertigt sind. Die Beschreibung der Pflanzen erfolgt in der bei früheren Besprechungen wiederholt näher bezeichneten Reihenfolge und umfafst in klarer, erschöpfender Weise alles, was in pharmakologer Beziehung irgend Berücksichtigung verdient.

Das herrliche Werk naht seinem Abschlufs. Möchte dasselbe überall in den Apotheken und auch bei den Medizinern die verdiente Aufnahme finden.

Kommentar der siebenten Ausgabe der österreichischen Pharmakopöe. Ein Handbuch für Apotheker, Sanitätsbeamte und Ärzte, bearbeitet von Dr. Fr. C. Schneider, Ministerialrat und Professor, und Dr. Aug. Vogl, Hofrat und Professor. Dritter Band. Text der siebenten Ausgabe in deutscher Übersetzung. Wien, Druck und Verlag von Carl Gerold's

Sohn, 1889. Preis 8 Mark.

Die Herausgeber des Kommentars fangen, was sich auf den ersten Blick etwas seltsam ausnimmt, von hinten an, d. h. sie geben von dem auf drei Bände berechneten Werke den dritten Band zuerst heraus. Sie verfolgen dabei offenbar den Zweck, den österreichischen Apothekern sofort nach dem Erscheinen ihrer neuen Pharmakopöe eine korrekte Übersetzung derselben zu bieten und "den Kreisen, welche nach Beruf oder Amt sich über die Vorschriften der Pharmakopöe genauere Kenntnis verschaffen sollen, das rasche Auffassen und das richtige Verstehen des lateinischen Textes zu erleichtern". Daß die Pharmakopöe in lateinischer Sprache erschienen ist, mag für das vielsprachige Österreich eine gewisse Berechtigung haben, der Wert der lateinischen Sprache als solcher für eine Pharmakopöe kann jedenfalls nicht besser illustriert werden als damit, daß zwei Mitarbeiter an der neuen Pharmakopöe es für nötig erachtet haben, alsbald an dem "richtigen Verstehen des lateinischen Textes" mitzuhelfen.

Der vorliegende Teil des Kommentars enthält indessen nicht bloße eine einfache Übersetzung des lateinischen Textes, es werden vielmehr bei fast allen chemischen und pharmaceutischen Artikeln, insbesondere auch bei den Reagentien, den Text ergänzende und erläuternde Zusätze gemacht. Ob damit nicht der Aufgabe der beiden anderen Bände des Kommentars, von denen der erste die dem Gebiete der Pharmakognosie zufallenden Arzeneistoffe abhandeln, der zweite die chemischen und pharmaceutischen Artikel näher erörtern soll, vorgegriffen wird, bleibt abzuwarten; Wiederholungen werden sich nicht vermeiden lassen, das

Werk wird unnötig in die Länge gezogen.

Im übrigen ist dem Inhalt des vorliegenden Bandes des Kommentars das beste Lob zu erteilen. Die äußere Ausstattung des Werkes ist eine sehr gute.

Dresden.

G. Hofmann.

Die Praxis des Chemikers bei Untersuchungen von Nahrungsmitteln und Gebrauchsgegenständen, Handelsprodukten, Luft, Boden, Wasser, bei bakteriologischen Untersuchungen, sowie in der gerichtlichen und Harn-Analyse. Ein Hilfsbuch für Chemiker, Apotheker und Gesundheitsbeamte, von Dr. Fritz Elsner. Vierte umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 139 Abbildungen im Text. Hamburg und Leipzig. Verlag

von Leopold Vofs, 1889. Preis 9 Mk.

Das vorstehend genannte Werk erschien zuerst unter dem Titel "Die Praxis des Nahrungsmittelchemikers" im Jahre 1880; der Umfang des Buches betrug damals 22 Bogen, jetzt ist er auf 32 Bogen angewachsen. Wenn ein Buch innerhalb neun Jahren vier Auflagen erlebt, so ist das der beste Beweis dafür, daße es einem wirklichen Bedürfnis entspricht und in weiteren Kreisen als Berater und Führer Eingang gefunden hat. "Aus der Praxis heraus für die Praxis geschrieben", das ist es, was das Werk überall beliebt macht und ihm sicher immer neue Freunde zuführen wird. Das Werk verdient die wärmste Empfehlung; es mag nur noch erwähnt werden, daße es durch Zugabe eines kurzen Abrisses der Ermittelung der Gifte für forensische Zwecke, sowie der Untersuchung des Harns und der Harnkonkremente eine sehr schätzenswerte Bereicherung erfahren hat.

Dresden. G. Hofmann.

[3] Einwickelpapiere,

eleg. Farben, 5 Ko. frei 16 5. Oberwesel a. Rh. Fr. Reusch.

Rhein- und Moselweine,

eigenes wachstum.

Extr. Filicis Ph. G. II.

Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders, Blankenburg a/Harz. [11]

Die Korkenfabrik von

# Friedr. Woldem. Anhalt,

Königlicher ?



Hoflieferant,

DRESDEN, am See 40, empfiehlt als Specialität exact rund mit Maschinen geschnittene

== Medicinkorke ==

zu civilen Preisen, unter Zusicherung streng solider Bedienung.

# Wo herrscht Keuchhusten?



Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert

Dr. Schmidt-Achert, Apotheker

in Edenkoben.

Den Ladencassirer ersetzt meine pat. Control-Ladenkasse.

Wittholz, Berlin, Friedenstr. 100. Schon viele an Apotheken geliefert.

# Sherry,

anerkannt vorzüglich

16 Liter Mark 22½, 24, 28, 32, 36, 32 , 44, 46, 54, 62, 70' verzollt incl. Fass ab Bahn Berlin

The Arroba Co., Berlin C. u. London E. C.



Denaeyer's Eisenpeptonat. Ein angenehmes, mildes, nicht reizendes und sehr leicht assimilirbares, eisenhaltiges Präparat. Für geschwächte Constitutionen und ältere Leute.

Denaeyer's Fleischpepton. Ein kräftiges Stärkungsmittel für die allgemeine Ernährung, wird vom Magen selbst dann aufgenommen, wenn solcher jede andere Nahrung zurückweist und ist durch seinen angenehmen bouillonartigen Geschmack auch bei dauerndem Gebrauch stets willkommen.

General-Vertreter für Norddeutschland:

Siegmund Vasen, Berlin NW., Hindersinstr. 2,

Zum Zwecke der Beseitigung der Misstände, welche sich aus der Benutzung verschiedener Regeln und Vorschriften für die nicht in dem amtlichen Arzeneibuch enthaltenen, aber gleichwohl thatsächlich gebrauchten Arzeneimittel in den einzelnen deutschen Apotheken mit Nothwendigkeit ergeben, hat sich der Vorstand des Deutschen Apotheker-Vereins entschlossen, ein

# Ergänzungsbuch (Supplement) zur nächsten Pharmakopöe

herauszugeben und setzt dabei voraus, daß dasselbe schon im Interesse der gleichen Beschaffenheit aller Arzeneimittel in sämtlichen deutschen Apotheken ganz allgemeine Benutzung finden werde. Dieses Werk wird im Selbstverlage unseres Vereins erscheinen und von dessen Pharmakopöe-Kommission unter Leitung von Herrn Dr. Vulpius bearbeitet werden, welch letzterer sich zur Übernahme dieser Arbeit und des damit verbundenen Vorsitzes der Pharmakopöe-Kommission lediglich deshalb hat bereit finden lassen, weil unser Vereinsvorstand beschlossen hat, den gesamten Reinertrag dieses Buches den Hinterbliebenen des um Pharmakopöe - Kommission so verdienten Schlickum zuzuwenden. Es hat dieses Vorgehen unseres Vereins weder etwas Befremdendes, noch bietet es etwas Neues. Die American Pharmaceutical Association hat mit der Schaffung des "National Formulary of unofficinal preparations" ein Gleiches gethan und auch in Frankreich steht man auf dem Punkte, dem gegebenen Beispiel zu folgen. Man hat eben allerwärts erkannt, daß einheitliche Behandlung dieser Angelegenheit not thut und dass das Nebeneinanderbestehen verschiedenartiger Supplemente zur Pharmakopöe in einem und demselben Lande von Übel ist. Nur ein gewissermaßen officiöses, von einer großen Korporation ausgehendes und von ihr zur Annahme und allseitigen Beachtung empfohlenes Werk vermag da Abhilfe zu schaffen. Voraussichtlich wird unser Vereinssupplement siah keineswegs auf galenische Präparate beschränken, sondern auch Vegetabilien und Chemikalien, unter letzteren besonders auch die neueren Mittel, berücksichtigen. Was dieses Buch den Kollegen aber besonders sympathisch machen und zu seiner raschen Anschaffung in allen Apotheken führen wird, das ist der oben erwähnte humane Zweck, zu welchem der Reingewinn dieser Unternehmung verwendet werden soll.

Wir bitten deshalb auf das in Aussicht genommene Werk, welches wohl in keiner deutschen Apotheke entbehrt werden kann, uns Bestellungen baldgefälligst zugehen zu lassen, damit

die Höhe der Auflage festgesetzt werden kann.

Das Buch wird in gebundenem Zustande geliefert werden und voraussichtlich den Preis von Mk. 6,— nicht überschreiten.

Berlin SW. 12, Zimmerstr. 3/4.

Der geschäftsführende Ausschuß

des

Vorstandes des Deutschen Apotheker-Vereins.

Im Auftrage: Greiss.

121

1889. Oktober.<sup>2</sup>

# ARCHIV DER PHARMACIE.

## Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XVI. Jahrgang, Bd. 227, Hft. 20. (3. Reihe, Bd. 27, Hft. 20.)

#### Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin. Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

# Inhalt: A. Originalmitteilungen.

Seite

| Carl Buisson, Uber Kunstwein<br>Ludwig Reuter, Zur Kenntnis                               | nr forensisch-chemischen Analyse                                   | 124   |
|---|--|-------|
| Dr. berendes, rharmacie bei de  | len alten Kulturvölkern (Fortsetzung) 9                            | 101   |
| B. Mon  | natsbericht.   |       |
| Se  | eite S   | eite  |
| L. de Koningh, Chrom und  | L. Amat, Über Phosphorigsäure 9                                    | 49    |
| Baryt in Genusmitteln94<br>F. Blau, Über Brompyridine. 94<br>H. Skraup, Über Benzoyl-     | 144 A. Besson, Verbindungen des                                    |       |
| verbindungen von Alkoholen,   | Chloriden 9  | )49   |
| Phenolen und Zuckerarten . 94<br>B. Brauner, Tellur 94<br>J. Boeck, Oriental. Emaille auf |  | 950   |
| Ziegeln u. deren Nachbildung 94<br>E. Petersen, Fluorverbindun-                           | Jean E. Politis, Eine neue, rasch ausführbare Methode              |       |
| gen des Vanadiums 94  | d. quantitativen Harnzucker-                                       |       |
| P. Jannasch, Aufschliefsung   | bestimmung mit 1/107Normal-  | ) = 4 |
| des Pyrits 94   | 47 Kupfer-Kali-Lösung 9  | 101   |
| Anschützu. Evans, Dampf-  | M. Boymond, Fehling'sche   |       |
| dichte-Bestimmung von Anti-   | Pastillen zum Nachweis von   | 150   |
| monpentachlorid 94  | 47 Zucker im Harn 9 Lamm, Bellit 9                                 |       |
| Cl. Winkler und J. Thiele,<br>Chlorentwickelung aus dem                                   | Gegen Sommersprossen 9   |       |
| Kipp'schen Apparate 94  | Dankhalak and Dakk Was   |       |
| R. Schönbrodt, Über Deri-   | brennungswarme des Kohlen-   |       |
| vate des Acetessigesters 94   | stoffs in seinen verschiedenen                                     | 1-2   |
| J. Volhard, Sauerstoffgas 94  | anotropischen brodinkationen o                                     | 102   |
| A. Lambert, Einwirkung von  | 48 Ch. Floy, Behandlung v. Haut-<br>jucken mit Salicylpräparaten 9 | 53    |
| Borax auf mehratomige Alko-   | L. Pigeon, Darstellung von   | 30    |
| hole and Phonolo  |  | 153   |

|  | *>0 * * * * * |  | Selle |
|--|---------------|--|-------|
| M. Desesquelle, Vereinigung<br>von Kampfer mit Phenolen.<br>Darstellung v. chemisch reinem |               | Hehner, Die verschiedenen<br>Untersuchungsmethoden des<br>Glycerins  |       |
| Wasserstoffsuperoxyd   | 954           | R. Williams, Phenole und   | 001   |
| G. A. Le Roy, Neue Darstel-  | 0.51          | Phenolpulver   | 957   |
| lungsweise der Alkalinitrite<br>Champigny u. Choay, Zu-                                    |               | Baillon, Fortpflanzungsart d. Mehlthaues   |       |
| sammensetzung des arsen-<br>sauren Chinins   | 955           | Clautriau, Sitz der Alkaloide<br>in Papaver sommiferum   |       |
| Bailhache, Bestimmung der<br>Salpetersäure mit Ferrosulfat<br>A. Munts und V. Marcano,     | 955           | Dr. Zef. Meirelles, Vergiftung durch Schlangenbifs u.  |       |
| Über den Nitratgehalt des<br>Regens in Tropengegenden .<br>H. Dübief und J. Brühl,         | 956           | erfolgreiche Behandlung durch<br>hohe Dosen von Kaliumper-<br>manganat   | 958   |
| Bakteriolog, Untersuchungen<br>über die Desinfektion von<br>Räumen durch Gase              | 956           | Carrey und Collas. Vergif-<br>tungen von Tieren durch die<br>Samen von Melilotus offic.  |       |
| 2  | 000           | The state of the s |       |

#### C. Bücherschau.

Alle Beiträge für das "Archiv" sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstraße No. 3/4, einzusenden.

# Anzeigen.

Lieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebüller für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des "Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

# von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

# Fabrik und Lager

sämtlicher Gefäße u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

### Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäße.

Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franko.

# ARCHIV DER PHARMACIE.

27. Band, 20. Heft.

# A. Originalmitteilungen.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

### Beiträge zur forensisch-chemischen Analyse.

Von Privatdocent Dr. Joseph Klein.

# 1. Über den Nachweis des Arsens mit Hilfe des Marsh'schen Apparates.

Nachdem von Flückiger<sup>1</sup> die Empfindlichkeitsgrenzen verschiedener Arsenreaktionen besprochen und mit einander verglichen worden waren und von ihm der Vorschlag gemacht worden, zu Gunsten der Gutzeit'schen Methode das Marsh'sche Verfahren zu verlassen, schien mir eine weitere Aufnahme des obigen Themas geeignet. Denn einerseits gibt auch Dragendorff2 an, dass "sehr geringe Spuren von Arsen" noch zum Nachweise gelangen können, wenn man das aus dem Marshschen Apparate austretende Gas gegen ein mit einer Lösung von Silbersulfat benetztes Stück schwedischen Filtrierpapiers treten läßt oder in eine Lösung von Silbersulfat leitet. Andererseits aber glaube ich, daß man mit Unrecht gerade den empfindlichsten Methoden des Nachweises des Arsens wegen ihrer großen Empfindlichkeit einen Vorwurf häufig machte. Die große Verbreitung des Arsens in den verschiedensten Präparaten verlangt nach Theorie und Praxis, in dem gegebenen Falle die empfindlichsten Methoden zu benutzen und sie nach Möglichkeit mit den minder empfindlichen, einzig charakteristischen zu verknüpfen. Die empfindlichsten Methoden dienen zunächst dazu, sämtliche zur Verwendung kommenden Chemikalien auf ihre Reinheit zu prüfen, dann im fraglichen Untersuchungsobjekte vorhandenes Arsen auch in der kleinsten Spur

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Archiv d. Pharm. 1889, p. 1.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Dragendorff, die gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften, 1888. Arch. d. Pharm. XXVII. Bds. 20. Heft. 58

erkennen zu lassen, während durch die Kombination mit minder empfindlichen Methoden ein wesentlicher Beitrag zur Entscheidung der Frage erzielt werden kann, ob aufgefundenes Arsen einen sozusagen giftigen oder nicht giftigen Bestandteil des Objektes ausmachte. In dieser Hinsicht hat jede empfindlichste Arsenreaktion ihre praktische Bedeutung, indem sie durch den Vergleich eine annähernde Arsenbestimmung gestattet. — Solche Idee veranlaßte die folgende Untersuchung.

Wenn auch bei der gewöhnlichen qualitativen Analyse es für den Chemiker ganz gleichgiltig sein kann, ob das Arsen in dieser oder jener Verbindungsform endgiltig aufgefunden wird, wenn die betreffende Verbindungsform nur maßgebend ist, so ist die Isolierung des metallischen Arsens bei der forensisch-chemischen Analyse doch das Hauptziel, wie ja auch wohl allgemein man der Ansicht ist, dass bei forensich-chemischen Untersuchungen die Isolierung des metallischen Komponenten eines anorganischen Giftes nach Möglichkeit angestrebt werden soll. Die heute für die Ausscheidung des metallischen Arsens bevorzugten Methoden sind die von Marsh-Otto und von Fresenius und Babo. Bei der ersteren Methode können alle Arsensauerstoffverbindungen enthaltenden Flüssigkeiten der Prüfung unterworfen werden; bei der Methode von Fresenius und Babo, bei welcher auch Schwefelverbindungen geeignet sind, ist es vor allem Hauptbedingung, daß, wie auch Flückiger bemerkt, die Arsenverbindung bereits in greifbarer Form vorliegt. Aus diesem Grunde wird auch in der Mehrzahl der Fälle die Marsh'sche Methode anwendbar sein und ihr allein eine Empfindlichkeit zuzuschreiben sein, wenn die Bedingung der Methode von Fresenius und Babo nicht erfüllt ist. Berücksichtigt man endlich, dass auch in dem Marsh'schen Apparate Anteile des als Arsenwasserstoff entwickelten Arsens der Beobachtung entgehen können (ein Teil des Arsens bleibt beim Zink stets zurück), wenn die Gasentwickelung zu energisch ist oder die Arsenmenge zu klein oder zu groß, so wird es ratsam, eine Verbesserung des Marshschen Apparates zu versuchen, bei welcher bezweckt wird, entweder das Gas über eine größere erhitzte Oberfläche zu leiten, oder in dem Apparate das Arsen zu konzentrieren, oder in der Weise zu verfahren, wie dieses unten bei dem von mir erdachten Apparate beschrieben ist.

Durch glühenden, reinen, langfaserigen Asbest wurde versucht, eine größere auf das Gas wirkende erhitzte Oberfläche zu bieten. Die Metalle Kupfer und Platin dienten versuchsweise dazu, das Arsen zu konzentrieren.

Bei Anwendung des Asbest, welcher in die Reduktionsröhre bis vor die Verengerung geschoben wurde, zeigte sich, daß auch bei stürmischer Entwickelung oder reichlichen Mengen von Arsen ein Teil des Arsenwasserstoffs entwich; bei langsamer Gasentwickelung hatte die Zugabe von Asbest keinen Wert; denn die Zersetzung des Arsenwasserstoffs ist auch ohne denselben eine vollständige. Für diese Versuche, sowie für alle folgenden, diente eine Arsenigsäurelösung, von welcher 2 ccm  $^{1}$ /100 mg arseniger Säure entsprachen. 0,0241 g arsenige Säure wurden zu 241 ccm Flüssigkeit gelöst und von dieser Lösung wurden 50 ccm wieder auf 1000 ccm mit Wasser verdünnt. Letztere Lösung war die erwähnte.

Bei Anwendung eines vollständig blanken, zu einer Spirale gerollten Stückes Kupferblech, welches in der Reduktionsröhre vor der Verengerung zum Glühen erhitzt war, sowie bei Anwendung eines aufgerollten Stückes Platinblech zeigte sich nichts besonderes. Durch den aus  $^{1}/_{100}$  mg arsenige Säure entwickelten Wasserstoff wurde wohl das Kupferblech etwas angegriffen, aber dieser matte Schein konnte einen bestimmten Ausspruch nicht rechtfertigen. An dem in gleicher Weise benutzten Platinblech war überhaupt nichts zu beobachten.

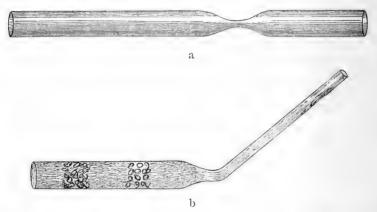
Die Benutzung des Kupfers und Platins ist aber keineswegs neu. Zu ähnlichem Zwecke hatte sich schon Berzelius des Kupfers¹ und Draper des Platins² bedient. Berzelius ließ das Arsenwasserstoffgasgemisch über eine Schicht durch Wasserstoff reduziertes Kupfer in der Glühhitze streichen. Das das Kupfer enthaltende Rohr war gewogen. Darum ergab sich aus der Gewichtszunahme nach Beendigung der Operation und nach dem Erkalten die Menge des vorhandenen Arsens. — Draper schob in die Reduktionsröhre ein etwa 2 Zoll langes, aus 10 bis 12 Drähten bestehendes Platinbündel, welches erhitzt wurde. Das mit Arsen nachher beladene Platindrahtbündel sollte dann in einer Glasröhre im Sauerstoffstrome erhitzt werden, wobei die entstehende arsenige Säure sich teils an den Wandungen der Röhre absetzte, teils in einem Gefäße mit Wasser zurückgehalten wurde.

Versprachen auch von vornherein die Anwendungen des Kupfers und des Platins als alleinige Mittel geringeren praktischen Wert, als die Anwendung des Asbest, weil sich nachträglich eine weitere umständliche

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Rose, Handbuch der analyt. Chemie 1851, p. 401, und Berzelius Wöhler, Lehrbuch der Chemie, Bd. 10, p. 203.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Zeitschr. f. anylyt. Chemie, Bd. 11, p. 434.

Sonderung des Arsens von dem zweiten Metall nicht umgehen ließ, so scheint es mir nach meinen Beobachtungen doch, daß namentlich das Kupfer geeignet ist, auf ihm das Arsen noch abzulagern, welches übrig bleibt, nachdem die sonst beliebten Reaktionen (Arsenbeschlag, Arsenspiegel, Silberausscheidung) ausgeführt sind, wenn eine andere quantitative Ausscheidung nicht gut möglich ist. Auch ist ein solcher Beschlag neben einem Arsenbeschlag von der Benutzung des Marsh'schen Apparates recht gut als Dokument geeignet. Aus allem geht aber hervor, daß Asbest, Platin und Kupfer zur Modifikation des Marsh'schen Apparates weiter nicht geeignet waren.



Die Beobachtungen von Flückiger (l. c.) und die Erfahrung, daß in weit kürzerer Zeit nach der Gutzeit'schen Methode das Arsen aufgefunden werden kann, und alle erwähnten Überlegungen führten darauf zur Konstruktion obigen Apparates, in welchem man die kleinsten Mengen von Arsen noch auffinden kann und bei dem alles diesbezügliche verwertet worden ist. Wegen seines Vorzuges habe ich denselben auch in einem kleinen Werke beschrieben, welches ich als "Elemente der forensisch-chemischen Analyse" verfaßt habe und welches in kurzer Zeit in dem Verlage von Leopold Voß in Hamburg erscheinen wird. Der Apparat ist eine Kombination des Marsh'schen Apparates mit der Gutzeit'schen Methode, welch letztere zur Kontrollierung des ganzen Reaktionsverlaufes bestimmt ist.

In üblicher Weise verfertigt man sich eine mit ein oder zwei Verengerungen versehene Reduktionsröhre von bekannter Weite in gezeichneter Form a und gleichzeitig eine andere Röhre b mit Ausströmungsspitze.

Die Röhre b wird mit Glaswolle gefüllt, in der schichtenweise gepulvertes salpetersaures Silber verteilt ist. Darauf wird Röhre a mit Röhre b durch einen Gummischlauch verbunden.

Läfst man durch diese Röhre nun den aus Zink und Schwefelsäure entwickelten Wasserstoff gehen, so wird das Silbernitrat bei Gegenwart von Arsen gelb:

 $AsH_3 + 6AgNO_3 = Ag_3As(AgNO_3)_3 + 3HNO_3$ 

der Theil a wird aber nicht erhitzt. Ist das Zink und die Schwefelsäure arsenfrei, so gibt man in den Entwickelungskolben etwas von der zu untersuchenden Flüssigkeit und beobachtet das Silbernitrat weiter. Eine Gelbfärbung zeigt Arsen an. Sobald die Arsenreaktion eingetreten ist, wird, wie bei dem Marsh'schen Verfahren, der Theil a erhitzt. So muß denn alles Arsen fixiert werden entweder als metallisches Arsen allein in dem Teil a oder, wenn die Bedingung nicht so günstig war, gleichzeitig als Silberverbindung in dem Teil b. Für die Operationen mit dem Röhrenteil a gilt nun alles dasjenige, was sich von dem Marsh'schen Verfahren überhaupt sagen läßt; wenn man aber Spiegel auf Porzellan bereiten oder sogar das Gas in Silberlösung einleiten will, so vertauscht man, während a noch erhitzt bleibt, den Teil b mit einem gleichen, jedoch nicht mit Silbernitrat beschickten Röhrenstück und verfährt wieder in der gleichen Weise wie sonst ursprünglich.

Es ist klar, daß bei obiger Modifikation eine große Zeitersparnis erzielt ist. Während nach Otto¹ mindestens eine Stunde lang das Wasserstoffgas durch die glühende Röhre hindurchgehen soll, wenn man Zink und Schwefelsäure auf seine Reinheit prüft, ist man meist in wenigen Minuten durch die Silberreaktion orientiert. Auch Flückiger bestätigt dieses² durch seine nur in der Ausführung von der obigen verschiedene Methode. Es ist ferner klar, daß beim Ausbleiben der Silberreaktion der Reduktionsversuch in dem Röhrenteil a überflüssig ist und daß alles dasjenige zu beobachten ist, was Flückiger als Ergebnisse seiner Beobachtung zusammengestellt hat.³ Da nur mit festen Substanzen operiert wird, zeichnet sich die Modifikation durch die Sauberkeit der Ausführungen aus, die bei Anwendung von Fließpapier gänzlich fehlt; auch ist das Reaktionsprodukt direkt in einem

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Anleitung zur Ausmittelung der Gifte 1884, p. 171.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> l. c. p. 12.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> l. c. p. 29.

geeigneten leicht aufzubewahrenden Gefäße gesammelt, um nach Belieben jederzeit wieder verwertet werden zu können.

Für den systematischen Gang bei der Auffindung der Metallgifte gibt Otto's viel benutztes Werk an, dass die Elemente Arsen, Antimon und Zinn durch Verschmelzen ihrer mit Salpetersäure oxydierten Sulfide mit salpetersaurem und kohlensaurem Natrium und durch Ausziehen der Schmelze mit Wasser etc. getrennt werden sollen. Die Annahme ist dabei, daß neben Arsen kein Antimon in die wässerige Lösung übergehe. Indes auch für den Fall läst Otto das Gas noch eine neben Chlorcalcium Natronkalk enthaltende Röhre passieren, um etwa gebildetes Antimonwasserstoffgas zu zerstören. Aus solcher Vorsichtsmaßregel folgt, daß das Gasgemisch aus Zink und Schwefelsäure auf Zusatz der wässerigen und durch Schwefelsäure eingedampften Lösung der Schmelze der Sulfide nicht unmittelbar auf das Silbernitrat einwirken darf. Auch hier ist eine Natronkalk-Chlorcalciumröhre unumgänglich notwendig, wenn alle Vorsichtsmafsregeln beachtet werden sollen. Flückiger gibt dieses zwar nicht an, jedoch ist zu berücksichtigen, dass Flückiger überhaupt nicht von der obigen Trennung spricht und dass darum auch bei Flückiger's Vorschlag in der forensisch-chemischen Analyse das Einschalten einer Natronkalkschicht unumgänglich notwendig ist. Denn auch Antimonwasserstoff 1 gibt mit Silbernitrat eine gelbe Verbindung, die zu Täuschungen führen könnte.

Ob in Wirklichkeit beim Auslaugen der Arsen- und Antimonschmelze kein Antimon gelöst wird, wurde durch das im folgenden Abschnitt angegebene Verfahren zu ermitteln gesucht.

Mit Hilfe des beschriebenen Apparates konnte  $^{1}/_{1000}$  mg arsenige Säure mit Deutlichkeit nachgewiesen werden, denn als 2 ccm Arsenlösung, welche, wie angegeben,  $^{1}/_{100}$  mg  $\mathrm{As_{2}O_{3}}$  gelöst enthielten, auf 20 ccm mit destilliertem Wasser verdünnt wurden und von dieser Lösung 2 ccm in den Entwickelungskolben gebracht waren, zeigte sich die Silberreaktion nach wenigen Minuten. 2 ccm der verdünnten Arsenigsäurelösung entsprechen aber  $^{1}/_{1000}$  mg  $\mathrm{As_{2}O_{3}}$ .

### 2. Über den Nachweis des Antimons.

Die große Verbreitung der Kenntnisse von der giftigen Wirkung der Arsenverbindungen und die große Verbreitung der Arsenverbindungen in

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Archiv d. Pharm. 1884, p. 1 bis 20; Berl. Ber. 17, Ref. 85.

der Natur waren der Grund für die erhebliche Erweiterung der Litteratur über den chemischen Nachweis des Arsens. Bei allen Studien ging man von dem Gedanken aus, das Arsen in unbedingt reinem Zustande als solches oder in einer Verbindungsform zu erhalten, wo jede Täuschung durch das in manchen Reaktionen übereinstimmende Antimon ausgeschlossen blieb. Die sozusagen positiven Eigenschaften des Arsens und seiner Verbindungen blieben maßgebend. Die Flüchtigkeit des Arsens, die arsenlösenden Eigenschaften gewisser Reagentien, die Löslichkeit des arsensauren Natriums, die Beständigkeit des Arsenwasserstoffs beim Leiten über Ätzkali u. s. w. waren die Unterscheidungs merkmale, die man zur Trennung und zur Erkennung des Arsens und des Antimons heranzog. Bei ihnen allen treten die Eigenschaften des Arsens hauptsächlich in den Vordergrund, weswegen der Arsennachweis bei Gegenwart von Antimon erleichtert ist. Für den Fall jedoch, daß es sich um den Nachweis kleiner Mengen von Antimon handelt, lassen sie sich auch durch den negativen Ausfall der Reaktion zum Antimonnachweis benutzen, wenn in geschickter Weise mehrere solcher Reaktionen mit einander kombiniert sind, während für den Fall, daß kleine Mengen von Antimon neben (auch reichlichen Mengen von) Arsen aufgefunden werden sollen, sie zum Teil nicht benutzbar sind. Nur die von Fresenius studierte Antimonreaktion mit metallischem Zink auf dem Platinblech führt am raschesten zum Ziele. Fresenius<sup>1</sup> fand, dafs in 2 ccm Flüssigkeit, welche ca. 0,0001 g Antimon neben 0,01 g Arsen enthielt, auf dem Platin nach 15 bis 20 Minuten sich das Antimon durch den braunschwarzen Anflug auf dem Platinblech zu erkennen gab. In Anbetracht der geringen Auswahl unter den Antimonreaktionen ist es darum auffallend, dass man für den forensischen Nachweis des Antimons noch nicht die sonst in der qualitativen Analyse übliche Methode mit Jodkalium zu Hilfe nahm, die darauf beruht, dass Antimonsäure aus Jodkalium Jod ausscheidet. In den beiden Werken von Otto und Dragendorff findet sich hierüber nichts erwähnt.

Versetzt man die salzsaure Lösung der Antimonsäure, z. B. die Weinsäure enthaltende des als Reagens benutzten antimonsauren Kaliums, mit Stärkekleister und Jodkalium, so bildet sich je nach der Menge der Antimonsäure sofort oder nach kurzer Zeit blaue Jodstärke:

 $\mathrm{HSbO_3} + 5\mathrm{KJ} + 5\mathrm{HCl} = \mathrm{SbJ_3} + 5\mathrm{KCl} + 3\mathrm{H_2O} + \mathrm{J_2}.$  An Stelle der Salzsäure läfst sich auch die Schwefelsäure benutzen.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Zeitschr, f. analyt. Chemie 1, p. 447.

920

So einfach und so empfindlich diese Reaktion ist, so knüpfen sich an die Möglichkeit ihrer Ausführung doch eine Reihe von Erörterungen, die im folgenden vor der Beschreibung der Empfindlichkeitsgrenze dargelegt werden sollen. Denn wenn in dem systematischen Gange der Auffindung der Metallgifte das Verfahren von C. Mever eingeschlagen wird, die Sulfide nach vorheriger Oxydation mit Salpetersäure mit salpetersaurem und kohlensaurem Natrium zu verschmelzen, die Schmelze mit Wasser auszuziehen und so das lösliche arsensaure Natrium von dem unlöslichen antimonsauren Natrium und dem Zinnoxyd zu trennen, so sind die Fragen gestellt, ob 1. der Rückstand von antimonsaurem Natrium gleich geeignet zur Prüfung mit Jodkalium ist, und 2. wie sich etwa vorhandenes Zinnoxyd bei der Prüfung verhalten wird. Da die Trennung des Arsens von dem Antimon vollständig sein soll, insofern alles Arsen in Lösung geht und alles Antimon ungelöst bleibt, so kommt das Verhalten der Arsensäure, welche in saurer Lösung aus Jodkalium ebenfalls Jod ausscheidet, außer Frage, und nur das eine bleibt noch beachtenswert, dass Kupferlösungen durch Jodkalium unter Bildung von Kupferjodür und freiem Jod gefällt werden. Bei Gegenwart von Kupfer läßt sich also die Jodkaliumreaktion nicht ausführen; von der Abwesenheit des Kupfers, dessen Sulfid bekanntlich wie die Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn in Schwefelammonium (etwas) löslich ist, muß man vorher somit überzeugt sein. Eine Täuschung durch Arsensäure kann niemals eintreten, da Arsen schon vorher in dem Marsh'schen Apparate aufgefunden werden muß.

Wie bei allen Reaktionen, welche auf die Bildung von Jodstärke hinauslaufen, Abwesenheit eines zweiten Jod ausscheidenden Körpers vorausgesetzt ist, so muß auch hier alles ausgeschlossen sein, was durch gleichartige Zersetzung die Beobachtung hindert. Hierzu gehört das neben dem Jodkalium häufig auftretende jodsaure Salz. Selbst in angesäuerter Jodkaliumlösung entsteht durch Stärkelösung nach einiger Zeit fast regelmäßig eine violette Färbung. Darum gibt entweder das augenblickliche Verhalten einer auf Antimonsäure zu prüfenden Flüssigkeit bei gleichzeitiger Gegenprobe mit demselben Jodkalium und derselben Säure oder der Unterschied in dem Verhalten des fraglichen Körpers und der Gegenprobe während einer kurzen gleichen Zeit durch den Vergleich den Ausschlag. Dieses gilt für alle derartigen Reaktionen ohne Ausnahme. Auf solche Eventualität wurde bei allen folgenden Versuchen Rücksicht genommen. — Außer dem jodsauren Kalium kommt

das salpetrigsaure Natrium in Betracht, dessen Bildung bei obigem Schmelzverfahren jedesmal stattfindet. Man sollte meinen, daß es als lösliches Salz neben dem arsensauren Natrium in Lösung übergehe. Aber bei allen Versuchen, welche ich anstellte, fand ich. daß dieses nicht zutrifft. Als 2 Teile antimonsaures Kalium mit 4 Teilen kohlensaurem Natrium und 8 Teilen salpetersaurem Natrium verschmolzen und die Schmelze lege artis mit Wasser ausgezogen war, erhielt ich stets einen Rückstand von antimonsaurem Natrium, in dem salpetrige Säure angenommen werden durfte. Wenigstens gab der Säureauszug der Schmelze stets mit einer Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure die Blaufärbung, wenn auch das letzte ablaufende Filtrat nicht so reagierte. Ob sie hervorgerufen wurde durch Salpetersäure oder salpetrige Säure, und ob überhaupt manchmal nur oder niemals ein von solchen Säuren freier Antimonrückstand resultiert, kann hier gleichgiltig sein. Ihr Vorkommen zeigt, dass neben der Jodkaliumreaktion auch die Reaktion mit Diphenylamin und konzentrierter Schwefelsäure ausgeführt werden muß, auch dann noch, wenn zur Entfernung der Salpetersäure oder salpetrigen Säure das antimonsaure Natrium mit konzentrierter Schwefelsäure soweit erhitzt wurde, daß sich Schwefelsäure-Dämpfe verflüchtigen.

Bezüglich des Verhaltens des Zinnoxyds ist zu beachten, daß Zinnchlorid aus Jodkaliumlösung kein Jod frei macht. Aber die Möglichkeit, daß beim Erhitzen der Zinnchloridlösung sich etwas Zinnchlorür bilden könnte, infolgedessen bei Gegenwart von Antimonsäure die Schärfe der Jodkaliumreaktion beeinträchtigt würde, war vorhanden. Nach ½ stündigem Kochen einer mit Salzsäure angesäuerten Zinnchloridchlorammoniumlösung war keine Reduktion zu Zinnchlorür zu bemerken. Die Probe wurde mit verdünnter Jodjodkaliumlösung, mit Quecksilberchlorid und mit Brucin ausgeführt. Letztere Reaktion ist zwar weniger empfindlich als die zweite. Für etwas reichlichere Mengen von Zinnchlorür läßt sie sich aber benutzen; auch ist sie ja ursprünglich zum Nachweis von Brucin bestimmt. Man erwärmt etwas Brucin mit wenig starker Salpetersäure bis zur Gelbfärbung und setzt dann etwas von der auf Zinnchlorür zu prüfenden Flüssigkeit zu. Eine Violettfärbung zeigt Zinnchlorür an.

Demnach sind die beiden oben angeregten Fragen erledigt.

Zur Prüfung der Reaktion auf ihre Empfindlichkeit wurden 0,436 g antimonsaures Kalium mit Hilfe von etwas Weinsäure zu 500 ccm gelöst und von dieser Lösung wurden wieder 20 ccm mit Wasser auf 1000 ccm verdünnt. Unter der Voraussetzung, daß das antimonsaure Kalium die Formel  $\rm K_2H_2Sb_2O_7+6H_2O~(=544,2)$  hat, entspricht somit jeder Kubikcentimeter der verdünnten Antimonlösung 0,00001744 g Antimoniat oder 0,00000782 g met. Antimon.

Wurden 2 ccm der letzteren Antimonlösung mit etwas Jodkaliumlösung (ca. 1:5 bereitet) zusammengebracht, so zeigte sich Gelbfärbung und nach Zusatz von Wasser (ca. 10 ccm) trat auf weiteren Zusatz von Stärkelösung Blaufärbung ein. Zusatz von Säure war nicht notwendig, da die Flüssigkeit schon Säure enthielt; trotzdem wurde jedesmal etwas verdünnte reine Schwefelsäure zur Mischung der Antimonlösung und des Jodkaliums zugegeben. Auch trat deutliche Blaufärbung ein, als das Antimonsalz zuerst mit ca. 10 ccm Wasser noch verdünnt wurde, die Jodkaliumlösung und die Schwefelsäure zugesetzt war und das ganze etwa 1 Minute gestanden hatte. Der Zusatz der Stärkelösung fand zuletzt statt. Bei größerer Verdünnung der Antimonlösung nimmt die Reaktion an Empfindlichkeit ab. Als Grenze kann man darum vorteilhaft 0,00001564 g Antimon in 10 ccm Lösung ansehen. oder allgemein das Verhältnis 1 Teil Antimon in 633 000 Teilen Lösung, welches die Reaktion zur empfindlichsten macht. Als Grenze der von ihm studierten Reaktion (vergl. oben) gibt Fresenius 1:30000 an.

Mit so großen Verdünnungen wird man in der Praxis wohl selten zu rechnen haben, und vielleicht niemals, wenn vorher eine Trennung des Arsens vom Antimon bewirkt wurde. In solchen Fällen dürfte es auch zweifelhaft sein, ob nicht Spuren von Arsen, wenn solches sonst aufgefunden wurde, die Reaktion veranlaßt hätten. Überhaupt soll durch das beschriebene Verfahren nichts verdrängt, sondern nur erweitert werden. Darum wird in allen Fällen die Reaktion nur Bedeutung haben, wenn, wie immer bei analytischen Untersuchungen, alles andere für ihre Richtigkeit spricht.

Zur Ausführung der Reaktion wird der Rückstand von dem Auslaugen der Schmelze der Sulfide nach gehörigem Auswaschen durch Dekantieren mit konzentrierter Schwefelsäure soweit eingedampft, daßs sich Schwefelsäuredämpfe verflüchtigen. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser und prüft nach dem Absetzen die klare überstehende Flüssigkeit mit Diphenylamin. Bleibt das Ganze unverändert (Antimonsäure bläut Diphenylamin, Schwefelsäure nicht), so löst man den Rückstand in der schwefelsauren Flüssigkeit mit etwas Weinsäure. War schon

etwas Schmelzrückstand beim Dekantieren auf das Filter gelangt, so spritzt man denselben entweder ab oder verfährt mit ihm in geeigneter Weise nach Gutdünken. Die weinsaure Antimonlösung bringt man mit etwas Jodkaliumlösung zusammen, verdünnt, wenn notwendig, noch mit Wasser und setzt etwas Stärkelösung zu. Blaufärbung zeigt Antimon an. Zu gleicher Zeit macht man mit ebensoviel Jodkalilösung, Schwefelsäure, Wasser und Stärkelösung die Gegenprobe. Selbstverständlich kann man auch mit der Lösung des durch Reduktion erhaltenen Antimons die gleiche Prüfung machen. Freies Chlor darf aber nicht zugegen sein.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch geprüft, ob beim Ausziehen der Schmelze der Sulfide kein Antimon in Lösung gehe. Otto verneint dieses; 1 seine Prüfung geschah mit dem Marsh'schen Apparate. Der wässerige Auszug genannter Schmelze des Kaliumantimoniats mit Natriumsalpeter und Soda wurde mit reiner Schwefelsäure bis zur Verflüchtigung von Schwefelsäuredämpfen eingedampft. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser aufgenommen und die wässerige Lösung mit Diphenylamin geprüft. Sie gab keine Blaufärbung. Als die Lösung aber mit Jodkalium und Stärkekleister zusammengebracht wurde, zeigte sich Antimonsäure, da die Gegenprobe unverändert blieb. Arsensäure war ausgeschlossen, da das angewandte antimonsaure Kalium arsenfrei war. Die Prüfung wurde ausgeführt mit Silbernitrat- und Sublimatpapier. Das mit Zink und Schwefelsäure entwickelte Wasserstoffgas ließ sowohl bei Anwendung obiger Lösung wie einer sehr verdünnten Lösung von antimonsaurem Kalium das Sublimatpapier unverändert, während das Silberpapier sofort charakteristisch gefärbt wurde. Diese Reaktion, welche auch H. Rose beschreibt,2 ist gleichfalls von Flückiger3 benutzt worden, um das Arsen im Brechweinstein erkennen zu können. Zur größeren Sicherheit, daß kein Arsen gegenwärtig war, wurde das Gas noch zunächst durch eine mit Natronkalk gefüllte Röhre geleitet und das hieraus ausströmende mit Silbernitrat- und Sublimatpapier wieder geprüft. Beide Papiere blieben unverändert.

Man sieht hieraus, wie notwendig es ist, das auf Arsen zu prüfende Gas durch eine Schicht von Natronkalk zu leiten.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Otto, Ausmittelung der Gifte, 1884, p. 164.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Rose, Handbuch d. analyt. Chemie, I, p. 932.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Archiv d. Pharm. 1889, p. 26.

Schliefslich sei noch erwähnt, daß es sonst üblich ist, die Schmelze der Sulfide mit einer Mischung von Wasser und Alkohol auszuziehen, um einer Lösung des antimonsauren Natriums vorzubeugen. Otto erwähnt solche Art der Extraktion nicht. H. Rose,¹ von welchem die ähnliche Vorschrift der Trennung der Oxyde des Arsens, Antimons und Zinns durch Verschmelzen mit Natronhydrat herrührt, gibt sie an. Ebenso Fresenius in seiner Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, worin die hier besprochene Methode der Trennung ebenfalls vorgeschrieben ist.

## Über Kunstwein.

Von Carl Buisson-Emmendingen.

Seit etwa 4 Jahren hat sich an verschiedenen Orten des badischen Oberlandes, vornehmlich im Breisgau, ein ganz neuer, gewinnbringender Industriezweig aufgethan, die fabrikmäßige Herstellung eines Getränkes, das den Wein zu ersetzen berufen sein soll und den Namen "Kunstwein" führt. Diese Herren Fabrikanten sind mit wenigen Ausnahmen aus dem Stande der Weinhändler, will sagen Weinschmierer, hervorgegangen, vielmehr hervorzugehen durch allerlei Umstände genötigt worden.

Während man früher den Weinpantschern, sei es mangels gesetzlicher Unterlage, oder aber weil man früher wissenschaftlich eine thatsächliche Vermischung von Kunst- mit Naturwein nicht mit positiver Sicherheit nachzuweisen vermochte, in seltenen Fällen wirksam beikommen konnte — und dies überhaupt nur dann, wenn ziemlich grobe Verfälschungen vorlagen —, so ist man doch heutzutage zuverlässig im Stande, Kunstvon Traubenwein und auch Gemenge von beiden sieher zu erkennen. Die vielfachen mehr oder weniger hohen gerichtlichen Strafen, von denen solche ereilt wurden, denen der Nachweis erbracht ward, daß sie an Stelle des geforderten und bezahlten Traubenweins ein künstliches Surrogat geliefert, datieren dank dem Nahrungsmittelgesetz und den vervollkommneteren Untersuchungsmethoden des Weins erst aus den letzten Jahren. Solche unsicheren Zustände ließen es nicht mehr sehr verlockend erscheinen, Kunstwein für reelle Ware zu vertreiben, das

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Rose, Handbuch d. analyt. Chemie, II, p. 429.

Risiko war im Verhältnis zum Nutzen ein zu großes; so entstand aus dem geheimen Weinschmierer der öffentliche und als solcher im Firmenregister figurierende "Kunstweinfabrikant"!

Täglich in den Zeitungen in unverfrorenster Weise veröffentlichte Anzeigen, in denen dem Publikum, speziell den Landleuten, die angeblichen Vorzüge des Kunstweins vor Trauben- und Obstwein vor Augen gestellt werden, in denen gerade die Gesundheitszuträglichkeit und Haltbarkeit des Kunstweins dem Naturwein gegenüber betont und hervorgehoben wird, dann auch die Qualität der Fabrikanten ließen es wünschenswert erscheinen, durch Untersuchungsresultate einmal festzustellen, was eigentlich dieser so vielgepriesene Kunstwein, vom Standpunkt der Wissenschaft betrachtet, wohl ist. Zu dem Zweck verschaffte ich mir durch einen Vertrauensmann zwei Muster Kunstwein; beide entstammten ein und derselben Quelle; nur war die eine Flasche aus einem eben erst aus der Fabrik erhaltenen Fasse entnommen (a), während ein seit einem Vierteljahr dem täglichen Gebrauch dienendes Faß die andere Flasche (b) lieferte.

Beide Objekte stellen weingelbe klare Flüssigkeiten dar, unterschieden sich aber in Geruch und Geschmack ganz auffallend von einander; ersterer (a) erinnerte an einen geringen und außerdem stark gewässerten Landwein, der andere (b) an einen dünnen, faden Essig. Das spez. Gewicht beider Proben betrug bei 150 0,9990. Der Säuregehalt bei a betrug — auf Weinsäure berechnet — 0,4905 Proz., der von b aber 1,8750 Proz. Die übrigen gefundenen Werte waren bei beiden Sorten dieselben.

Zur Ermittelung des Alkoholgehaltes wurden 200 g (von a) der Destillation aus dem Sandbad unterworfen, bis drei Viertel übergegangen waren; diese 150 g Destillat wurden mit Wasser auf 200 g gebracht und nun das spez. Gewicht 0,9960 gefunden, was 1,90 Proz. Alkohol entspricht.

Bei b übersättigten wir vor der Destillation mit Magnesia usta, verfuhren sonst wie vorhin und fanden das spez. Gewicht 0,9980 = ca. 1 Proz. Alkohol. Die Neutralisation der Essigsäure schien geboten, um im Destillate ein richtiges Ergebnis des Alkoholgehalts zu erzielen.

Zur Bestimmung des Extraktgehalts dampften wir 100 g zur Trockne ein, setzten den gewonnenen Rückstand behufs völliger Entwässerung einer dreitägigen Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure

im Exsiccator aus und fanden 0,641 g Extrakt. Dieses wurde verrieben und 0,5 davon im Platintiegel verbrannt: es hinterblieben 0,0725 g = 0,093 Proz. schwach alkalisch reagierender Asche. In dieser minimalen Menge konnten nur Ca,  $H_2SO_4$  und Spuren  $CO_2$  nachgewiesen werden, weshalb zur genaueren qualitativen Analyse das aus 500 g Wein gewonnene Extrakt verascht wurde. Aber auch in diesem halben Gramm Asche konnten außer oben genannten Substanzen nur ganz geringe Spuren K und Na entdeckt werden, während Phosphorsäure gänzlich fehlte. Dieser letztere Umstand ist wichtig, weil damit Andeutungen der Fabrikanten, als wäre der Wein aus getrockneten südlichen Trauben (Rosinen und Korinthen) hergestellt, von vornherein als unwahr bewiesen sind; die Asche der verschiedensten Sorten von obigen Früchten ergab ganz deutliche, sogar wägbare Mengen von Phosphaten.

Da die Trinkwässer hiesiger Gegend fast alle nahezu <sup>1</sup>/<sub>10</sub> Proz. fester Bestandteile beim Eindampfen und Glühen des Verdampfungsrückstandes hinterlassen, so dürfte der Aschengehalt der untersuchten Weine teils dem Wasser zu verdanken sein, teils von der schwefligen Säure herrühren, deren man sich zur Konservierung der Gebinde bedient und die sich wohl in Schwefelsäure oxydieren mag.

Im Verhältnis zu den Durchschnittsweißsweinen des Breisgaues enthält also dieser Kunstwein an

Alkohol Säure Extrakt Asche 
$$\frac{1}{4}$$
,  $\frac{1}{1}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ .

Diese Zahlen berechtigen zur Annahme, daß zur Fabrikation dieses Kunstweins lediglich Sprit, Weinsteinsäure, etwas gebrannter Zucker zur Farbe und Wasser verwendet wird. Die Barauslagen für den Hektoliter, belaufen sich höchsteus auf 6 Mark, während der Verkaufspreis zwischen 15 und 16 Mark schwankt. Der allzu geringe Gehalt an Alkohol bedingt eine nur sehr kurze Haltbarkeit, weshalb auch nach ½ jähriger Lagerung im Fasse schon eine teilweise Oxydation des Alkohols zu Essigsäure beobachtet wird. Ob in solchem Zustande das Getränk noch den Namen "Kunstwein" verdient, ob es bei länger andauernder Aufnahme in den Körper der Gesundheit zuträglich ist, dürfte billigerweise zu bezweifeln sein. Hier wäre die Thätigkeit eines Gesundheitsrates entschieden am Platze; es dürfte mehr Nutzen gestiftet werden durch eine genaue Überwachung der Fabrikation von

Kunstwein, als durch eine Warnung vor Hensel's Tonicum und Nervensalz, Präparate, die sicher noch keinem Menschen etwas geschadet haben.

# Zur Kenntnis der Senegawurzeln.1

Von Ludwig Reuter.

III.

## 1. Über die falsche Senegawurzel (Polygala alba).

In meinen letzten Mitteilungen? über die Bestandteile der Senega verschiedener Provenienz habe ich auch mitgeteilt, dass ich von dem Pharmaceutical Museum in London eine Senega erhielt, welche signiert war "False Senega of Polygala Boykinii Nuttal", ferner daß mir damals Prof. Maisch, damit übereinstimmend, mitteilte, dass die sogenannte falsche Senega-Wurzel wahrscheinlich von Polygala Boykinii abstamme. Inzwischen hat nun Prof. Mohr in Mobile (Alabama) Nachforschungen angestellt, ob wirklich eine zufällige Vermischung der echten und falschen Senega stattfinden könne, und in einer wertvollen Arbeit3 dargetan, dass bei der weiten Entsernung, welche die Florengebiete der echten und falschen Senega trennt, eine zufällige Vermischung ihrer Wurzeln nicht denkbar ist. Als Standort der Polygala Boykinii geben Torrey und Gray Milegville im Staate Georgia an; ebenda existiert aber Polygala Senega nicht. In Nord-Carolina, wo die letztere in genügender Menge vorkommt, um sie für medizinische Zwecke sammeln zu können, kommt andererseits aber Polygala Boykinii nicht vor, auch findet sich letztere, da wo sie vorkommt, nur so zerstreut, daß eine Einsammlung behufs Beimischung zur echten Senega zu keinem materiellen Gewinne führen würde. Prof. Mohr teilt schließlich noch mit, daß die Abkochung der falschen Senega von den Landleuten hin und wieder als Hausmittel bei Beschwerden der Atmungsorgane gebraucht wird.

Diesen wertvollen Auslassungen Mohr's gegenüber stehen nun neue Beobachtungen von Prof. John M. Maisch. Derselbe teilt mir

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Mitteilung, erstattet in der Abteil. Pharmacie der Naturforscherversammlung 1889.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Archiv d. Pharm., Heft 10, 1889, p. 5.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Pharm. Rundschau, New-York, No. 8, 1889, p. 191.

unter dem 25. August a. c. mit, daß es als Ergebnis seiner neuesten Forschungen nun als nahezu zweifellos erscheint, daß die falsche Senegawurzel überhaupt nicht von Polygala Boykinii, sondern von Polygala alba abstammt. Prof. Maisch hatte die Güte, mir eine Quantität der Wurzel zur Prüfung zu überlassen und teile ich die Resultate in folgendem mit.

### a. Prüfung der falschen Senegawurzel auf Salicylsäure-Methylester.

Vor kurzem habe ich eine Identitätsreaktion für echte und frische Senega, auf dem Nachweise der Salicylsäure mit Eisenchlorid beruhend, angegeben. Bei Anwendung dieser äußerst empfindlichen Reaktion auf die falsche Senega konnten in derselben nur Spuren der genannten Verbindung nachgewiesen werden, so daß also die Reaktion als Identitätsprobe für echte und frische Senega bestehen bleiben kann. Der Feuchtigkeitsgehalt der geprüften falschen Senega betrug 12,5 Proz., dieselbe wird also kaum durch Trocknen oder das Alter den Salicylsäureester eingebüßt haben.

### b. Gehalt der falschen Senega an Senegin.

Die Bestimmung des Senegins wurde nach der von Dragendorff¹ bezw. Christophson angegebenen Methode ausgeführt. 10 g der Wurzel gaben 0,399 Seneginbaryt, welcher beim Glühen 0,302 kohlensauren Baryt hinterließ. Aus der Differenz berechnet sich der Gehalt der falschen Senega an Senegin zu 1,067 Proz. (auf Trockensubstanz bezogen).

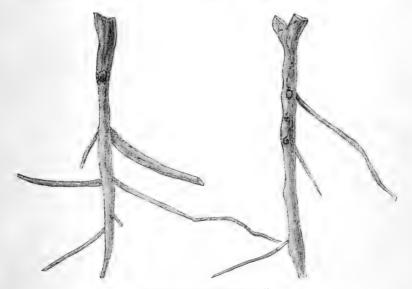
#### c. Gehalt an fettem Öle und Harz.

Fettes, in Petroläther lösliches Öl $\,$ gab die Droge 0,2 Proz., in Äther lösliches Harz 0,85 Proz.

Aus dem Filtrate des Barytsenegins wurde mit verdünnter Schwefelsäure der Baryt ausgefällt, das Filtrat hiervon mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Verdunstungsrückstand des letzteren hinterliefs 0,15 g eines gelblichen, harzigen Körpers, welcher an Wasser Spuren einer durch Jodjodkalium fällbaren, mit Goldchlorid und Palladiumchlorür Trübungen hervorrufenden Substanz abgab; an salzsäurehaltiges Wasser gab der Rückstand ebenfalls einen durch Jodjodkalium fällbaren Körper

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dragendorff, qual. u. quant. Analyse von Pflanzen, 1882, p. 65.

ab; beim Schichten von konzentrierter Schwefelsäure und salzsaurem Auszug entstand ein violettbrauner Ring, welcher beim Mischen der Flüssigkeiten verschwand unter Verbreitung eines Geruches, wie er häufig bei der Zersetzung von Glykosiden auftritt; die Flüssigkeit hatte eine gelbbraune Farbe angenommen. Beim Übersättigen der ursprünglichen — Seneginfreien — schwefelsauren wässerigen Flüssigkeit mit Natriumcarbonat trat eine starke grüne Fluorescenz auf. Der fluorescierende Körper löste sich weder in Petroläther, noch in Äther



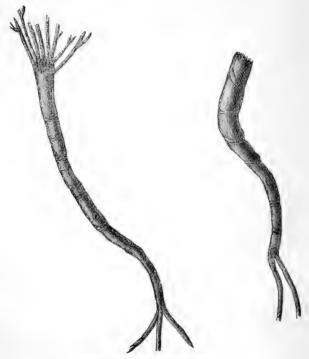
Falsche Senega von Polygala alba.

und Chloroform; wohl aber nahmen beide letztgenannten Menstrua Spuren eines durch Jodjodkalium fällbaren Principes auf. Auch Amylalkohol nahm den fluorescierenden Körper nicht auf. Mit Jodjodkalium gab die mit verdünnter Salzsäure übersättigte fluorescierende Flüssigkeit keine Trübung oder Fällung, mit konzentrierter Schwefelsäure geschichtet einen braunvioletten Ring.

## 2. Japanische Senegawurzel (Polygala tenuifolia?).

Vor kurzem erhielt ich von Herrn Prof. Flückiger eine Probe japanischer Senega, welche letzterem durch Prof. Shimoyama zugesandt worden war. Shimoyama hält die Abstammung dieser Wurzel von Polygala tenuifolia für nicht unmöglich.

Die Wurzel besitzt einen an Patchouli erinnernden Geruch, welcher auch bestehen bleibt, wenn die Wurzel längere Zeit offen an der Luft liegt. Salicylsäureester konnte nicht nachgewiesen werden.



Japanische Senega von Polygala tenuifolia (?).

Der äußere Habitus der Wurzel hat mit der echten wie mit der sogenannten falschen Senega nichts gemein. Die Wurzel ist biegsam, an vielen Exemplaren entschieden geringelt, von blaß gelblich-brauner Farbe, zuweilen wurmförmig gekrümmt. Beim Schütteln mit Wasser bildete sich ein starker Schaum, so daß sich ein Gehalt an Senegin vermuten ließ. An Äther gibt die Wurzel 9,6 Proz. einer gelbbraunen fetten Masse ab, welche aus 8,8 Proz. fettem, in Petroläther löslichen Öle und 0,8 Proz. in Äther löslichem Harze besteht.

Zur Gewinnung des Senegins wurde das wässerige Extrakt aus 8,5 g Wurzel mit Alkohol ausgekocht; das Filtrat eingedampft, in etwas

Wasser gelöst, mit überschüssigem Barytwasser gefällt. Die Menge des bei  $110^0$  getrockneten Barytsenegins betrug =0.23 g; beim Ein- üschern desselben hinterblieben =0.174 g kohlensaurer Baryt; aus der Differenz ergibt sich mithin ein Gehalt von 0.0559 g =0.657 Proz. Senegin in der japanischen Senegawurzel. Das Senegin wurde in der von Christophson angegebenen Weise identifiziert.

Beim Übersättigen der schwefelsauren, seneginfreien Flüssigkeit mit Natriumcarbonat trat keine Fluorescenz auf.

Ob der in der falschen Senega beobachtete, in alkalischer Lösung fluorescierende Körper nur als ein während der Abscheidung des Senegins entstandenes Zersetzungsprodukt desselben oder als ein besonderer, der falschen Senega eigentümlicher Körper aufzufassen ist, darüber müssen weitere Versuche Aufklärung geben.

## Pharmacie bei den alten Kulturvölkern.

Von Apotheker Dr. Berendes in Goslar am Harz.

(Fortsetzung.)

Masse und Gewichte.

Die Dosierung der Arzeneien richtet sich bei den Hippokratischen Ärzten allerdings nach bestimmten Prinzipien, wird aber weniger durch feste Zahlen von Gewichts- und Maßverhältnissen ausgedrückt, sondern in den meisten Fällen beschränkt sie sich auf das Augen- bezw. Griffmaß.

A. Die Masse für trockene Dinge sind:

χειροπληθεῖον, eine Hand voll, z. B. von Samen, zerkleinerter Wurzeln und dergl.1

οσον χείρα πλείην, eine Hand voll von Blättern und Kräutern, soviel man mit der Hand fassen kann.  $^2$ 

 $\~{\it σσον}$  παλαίστην, soviel auf der flachen, ausgebreiteten Hand bleiben kann.

ῦσον χειρὶ περιλαβεῖν, soviel man mit der Hand umfassen kann, gleichfalls von Kräutern, Wurzeln und dergl.

οσον τοῖς τρισὶ δακτύλοις, soviel sich mit drei Fingern greifen läfst. 4

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> de morb. mul. I. 108.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de nat. mul. 29.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de morb. mul. I. 111.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> l. c. 110.

 $\tilde{o}$ σον τρι $\tilde{\omega}$ ν δαχτύλων μῆχος, drei Finger lang, z. B. veratrum. 1  $\tilde{o}$ σον δάχτυλον, einen Finger lang. 2

λέχισχον ἀττιχὸν στρόγγυλον, ein rundes, attisches Schüsselchen voll.3 δραχμίς, eine Prise.4

οποσον ἀστράλαγον, so groß wie der Wirbelknochen oder das Sprungbein irgend eines Tieres, z. B. ὅιος, des Schafes. 5

οσον χέγχρον, ein Hirsekorn groß.6

οσον ελείην, eine Olive groß.7

οσον χύσμον (δύο, τρεῖς χυάμους), ein, zwei, drei Bohnen groß. 8

δέσμις, ein Bündelchen, δέσμις μιχρή, ein kleines Bündelchen.

ὅποσον ὅροβον, eine Erbse groß.9

ολιγον, ein wenig.10

χοῖνιξ, eigentlich ein Getreidemaß = 4 χότυλαι oder soviel als ein Mensch täglich ist. 11

xοτύλη (cotyla), ein Maß von  $71/_2$  Unzen oder  $225~\rm g.\,^{12}$ 

ήμιχοτύλιον, eine halbe cotyla. 13

τετταραμύριον, der vierte Teil (einer cotyla).

ήμιέχτεον, ein halber ἐχτεύς  $^{14}$  = 480 g (ἐχτεύς ist der sechste Teil eines μέδιμνος, attischen Scheffels = 48 χοίνιχες = 182 χότυλαι). Bei Körnern wird die Zahl angegeben, χύνδροι δύο, τρεῖς  $^{15}$  u. s. w.

#### B. Die Maße für Flüssigkeiten.

 $\~σον$  πόσιν, ein Trank, soviel man jedesmal von einem Medikamente zu reichen pflegte, um eine Wirkung zu erzielen, eine Dosis.  $^{16}$ 

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> de morbis II. 39.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> de morb. mul. I. 111.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> de vict. acut. 68.

<sup>4</sup> de morbis III. 30.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> de int. affect. 34.

<sup>6</sup> de morb. II. 39.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> de morb. mul. I. 108.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> de morb. III. 25, II. 39.

<sup>9</sup> de int. affect. 7.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> de morb. mul. I. 111.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> l. c. 123.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> l. c. 110.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> l. c. 108.

<sup>14</sup> de morb. mul. II. 7.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> de morb. mul. I. 119.

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> de nat. mul. 29.

ὅσον σχαφίδα μιχρήν, eine kleine Schale, ein Näpfchen voll.

ὅσον χόγχιον, ein Muschelschälchen voll.

οσον χήμιον oder χημίδα, eine Ziermuschel voll (auch für trockene Dinge), von χήμη (etwa 2 bis 3 Drachmen).<sup>2</sup>

οξύβαφον, ein Trinkgeschirr, das Mass für eine Viertelcotyla.

ημισὸ ὀξυβάφον, die Hälfte davon.3

zύαθος, ein Becher voll, ungefähr 10 Drachmen, auch für trockene Substanzen. 4

ημισυ χυάθου und ημισυ χυάθου μιχροῦ, ein halber und ein halber kleiner Becher.5

ήμῖνα, eine Hemina, ungefähr 8 Unzen = 240 g, dem Gewichte nach =  $\frac{1}{2}$  ἐχτεύς, bei trockenen Dingen =  $\frac{1}{4}$  ἐχτεύς = 120 g.

ήμιχοινίχιον, die Hälfte eines χοῖνιξ (dem Gewichte nach), ebenso ήμισυ ήμιχοινίχιον =  $\frac{1}{4}$  χοῖνιξ. 6

χόυς, Kanne = 12 κότυλαι; ήμίχους, eine halbe Kanne? (wird auch von trockenen Dingen gebraucht), dann ist χόυς = 3 χοῖνιχες.

záðos, Eimer, Fafs, das größte griechische Maß für Flüssigkeiten, gleich 12 römischen Congien, annähernd 3000 g.8

#### C. Die Gewichte.

στάτηρ ἀιγιναῖος, ein äginäischer Stater, etwa gleich 12½ g. (Eigentlich bedeutet stater die Wage, das Gewogene und ein Silberstück, welches den 50. Teil einer Mine ausmacht.) 9

ὄβολος, eine Obole, ursprünglich ein spitzes Stückehen Eisen, deren sechs auf eine Drachme gingen, daher ½ Drachme. 10

ημιόβολος, ein halber Obolus.11

δράχμη (ἀιγιναίη), eine Drachme; 100 Drachmen machten eine Mine

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> de morb. mul. I. 126.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> l. c. 108.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> l. c. 103.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> l. c. 103.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> l. c. 128.

<sup>6</sup> de morbis III. 30.

<sup>7</sup> de morb. mul. I. 123.

<sup>8</sup> l. c. 118.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> l. c. 106.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> l. c. 104.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> l. c. 128.

und 6000 Drachmen ein Talent. Die äginäische Drachme war die schwerste. $^{1}$ 

όλχή oder ὅλχιον, eine Drachme an Gewicht.

Wie leicht anzunehmen, herrschte im griechischen Maß- und Gewichtssystem keine Einigkeit und Übereinstimmung, sondern dasselbe war je nach den Provinzen verschieden; hauptsächlich werden drei erwähnt, das attische, korinthische und das äginäische; das letztere war das schwerste. Unmittelbar nach Hippokrates bedienten sich die ärztlichen Schriftsteller der alexandrinischen Schule des auf dem Zwölfteilfuße basierenden Unzengewichtes.

Von den Ärzten, welche kurz nach Hippokrates blühten und für die Geschichte der Pharmacie von Bedeutung sind, nennen wir:

Diphilos Siphnios (etwa 310 v. Chr.), welcher eine Diätetik verfasst hat (περὶ τῶν προςφερομένων τοῖς νοσοῦσι καὶ τοῖς ύγιαίνουσι).

Philotimos (300 v. Chr.), ein Schüler des Praxagoras, also Mitschüler und Zeitgenosse des Herophilos, schrieb ein Buch über die Speisen ( $\pi \epsilon \rho i \tau \rho o \varphi \tilde{\eta} 5$ ).

Diagoras (um 320 v. Chr.), kurz vor Erasistratos, soll über die Pflanzen ( $\pi \varepsilon \rho i \varphi \upsilon \tau \tilde{\omega} \nu$ ) und die Kräfte der Pflanzen (Hardine und Haller) geschrieben haben. Sicher ist nur das, was Plinius über ihn berichtet, daß er nämlich die Bereitung des Opiums beschreibt und den Gebrauch desselben verwirft.<sup>2</sup>

Diokles von Karystos, einer der bedeutendsten Ärzte seiner Zeit, eifert gegen die Theorie, die Wirkungsart der Arzeneimittel aus ihren sinnlichen Eigenschaften oder aus ihren Elementarqualitäten herzuleiten, und stellt die Erfahrung als sicherste Führerin auf. Er hat fast nur vegetabilische Mittel angewandt, auch selbst ein Werk über den Nutzen der Pflanzen in der Arzeneikunde (ρίζοτομικά) geschrieben.<sup>3</sup>

# 3. Übergang griechischer Wissenschaft nach Alexandrien.

#### B. Die Alexandriner.

Mit Bewunderung müssen wir anerkennen, wie das kleine Griechenland in so kurzer Zeit eine so ansehnliche Zahl großer Männer hervorgebracht hat, die ihrem Vaterlande den Glanz und Ruhm verschafften,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> l. c. 103.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> h. nat. XX. 18 (76).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Sprengel, Gesch. d. Arzeneik. I. S. 481.

welcher dasselbe zum Anziehungspunkte und Sammelplatze der Gelehrten aller fremden Völker machte. Wohl hätte unter der weisen Staatsleitung eines Themistokles und Aristides dieses herrliche Geistesleben auf der Halbinsel, namentlich zu Athen, sich ruhig weiter entwickeln können, wenn nicht das griechische Volk mit in jene große Bewegung hineingezogen wäre, welche damals fast die ganze Welt erschütterte und alle Thätigkeit, alle Kraftentwickelung dem Osten zudrängte. Dorthin auch wandten sich griechische Sitten, Sprache und Bildung, welche in der Heimat keinen Boden und keine Pflege mehr fanden; wie die Sonne der Wissenschaften in Athen zu sinken begann, erhob sie sich zu Alexandrien mit neuem Glanze; während dort die Musentempel verwaisten und verfielen, erstanden hier herrliche Museen, sammelte sich ein Kreis von Lehrern und Schülern, welche auf der Grundlage weiter bauten, die von einem Pythagoras, Aristoteles, Hippokrates gelegt war.

Alexander der Große an der Spitze seines Heeres hatte, um seine Weltherrschaft zu verwirklichen, nach Unterwerfung des Perserreiches und Ägyptens, welches ihm als Sieger die Thore geöffnet, eben seinen berühmten Zug nach Indien beendet, als ihn im Jahre 323 v. Chr. zu Babylon der Tod erreichte. Seine Feldherren teilten sich in sein Reich, es entstand Uneinigkeit, und bald entbrannten die heftigsten Kämpfe der Heerführer und Satrapen um die einzelnen Stücke der großen, nur durch den Riesengeist und die Autorität Alexander's zusammengehaltenen Monarchie. Während nun alle Bande der Gesittung zerrissen, alle Ordnung gelockert und alles Bestehende umgestürzt wurde, war es nur Ägypten, welches von der allgemeinen Verwirrung mehr oder weniger verschont wurde. Hier herrschte Ptolemaeus Lagi (gest. 283), ein ebenso umsichtiger als energischer Satrap, der es verstand, die Ordnung aufrecht zu erhalten, und der selbst den Antigonos, welcher sich den Titel eines Königs anmaßte, siegreich zurückschlug. Dieserhalb bekam er den Namen σώτηρ, der Erretter. Ein Grieche von Geburt, eifriger Freund und Förderer der Wissenschaften, suchte er das Kultur- und Geistesleben seines Vaterlandes nach Ägypten zu verpflanzen; mit großem Aufwande zog er hellenische Gelehrte und Künstler herüber baute unter Wahrung der einheimischen Religionsverhältnisse griechische Tempel, veranstaltete Büchersammlungen und stattete sie mit reicher Pracht auf das freigebigste aus. So legte er den Grund zu dem, was sein Sohn Ptolemaeos Philadelphos (gest. 247) unter Leitung des

Demetrios, eines Schülers des Theophrast, zur Ausführung brachte, zur Einrichtung der weltberühmten alexandrinischen Bibliothek, des Brucheion. die schon unter den Ptolemäern die ansehnliche Zahl von 40 000 Bänden zählte. So konnte es nicht fehlen, dass Alexandrien, welches schon durch seinen blühenden Handel zu Wasser und zu Lande, durch die in seinen Mauern aufgehäuften unermesslichen Schätze sich die größte Bedeutung erworben hatte, der Mittel- und Vereinigungspunkt alles wissenschaftlichen Lebens wurde. Hierzu trug besonders bei die Stiftung des Museums: dieses war eine gleichfalls im Brucheion gelegene Anstalt, in der Gelehrte und Künstler jeder Art, Lehrer sowohl wie Schüler, unentgeltliche Aufnahme und Verpflegung fanden. Einer allerdings nicht verbürgten Angabe zufolge steigerte sich die Zahl dieser Mitglieder später auf 14 000. Während seines fast tausendjährigen Bestehens ist es trotz mancher Verirrungen seiner ursprünglichen Aufgabe, der Pflege des griechischen Charakters und Wesens in der Wissenschaft, treu geblieben, und wenn wir von allen Vorzügen absehen, welche Alexandrien vor anderen Städten der Geistesbildung voraus hatte, so möge doch besonders die hohe Bedeutung nicht verkannt werden, welche darin lag, daß es gewissermaßen das wissenschaftliche geistige Leben aus dem Altertum in das Mittelalter übergeführt hat.

Auffallenderweise haben die Poesie, Philosophie und Geschichte keine nennenswerten Erfolge unter den Alexandrinern aufzuweisen, ebensowenig die Botanik und Zoologie trotz der dort existierenden großsartigen Menagerie und Pflanzensammlung. Es mochte dies wohl daher kommen, daß diese Fächer nach altem griechischen Muster zu sehr spekulativ betrieben wurden und mehr Sache erlauchter Dilettanten waren, die exakten Wissenschaften aber, welche größere Anstrengungen erforderten, dem Fleiße der Fachgelehrten überlassen blieben. Denn die Naturgeschichte kann' nur Fortschritte machen, wenn sie im Umgange mit der lebendigen Natur selbst betrieben wird; sie blieb daher vielfach Büchergelehrsamkeit, so daß Plinius über diese Art Gelehrte mit den Worten spottet, sie säßen lieber in der Vorlesung, als daß sie durch die Einöden gingen und alle Tage neue Pflanzen suchten. 1 Zu denjenigen Fächern, welchen die größte Aufmerksamkeit gewidmet und

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Sedere namque his in scholis auditioni operatos gratius erat, quam ire per solitudines et quaerere herbas alias aliis diebus anni. h. nat. XXVI. 2 (6).

die sorgsamste Pflege zu Teil wurde, gehört die Medizin, und zwar vornehmlich die Arzeneimittellehre.

Herophilus aus Chalcedon (300 v. Chr.) war einer der berühmtesten Anatomen des Altertums und Stifter einer nach ihm benannten Schule. In seiner therapeutischen Behandlung folgte er nicht den diätetischen Grundsätzen des Hippokrates, sondern wandte die Arzeneimittel viel häufiger an, so daß Celsus von ihm sagt, er habe keine Krankheit ohne Medikamente geheilt. Wieviel er auf die Wirkung der Pflanzen hielt, erhellt aus einem Citate des Plinius über ihn: "Zu ihnen gehört auch der berühmte Arzt Herophilus, von dem der Ausspruch erzählt wird, daß die Pflanzen vielleicht dadurch nützten, daß man darauf träte." 2 Von seinen Schriften sind nur Fragmente bei Galen erhalten, welcher eine Reihe von Vorschriften für verschiedene Arzeneien aufbewahrt hat. 3

Mehr als dem Lehrer noch verdankt die Arzeneimittellehre seinen Schülern. Die bedeutendsten unter diesen sind:

Mantias (270 v. Chr.), dessen materia medica noch zu den Zeiten Galen's in hohem Ansehen stand. Haeser rechnet ihn zu den Empirikern. Galen dagegen sagt in der angezogenen Stelle ausdrücklich:  $\partial \lambda \lambda \partial M$  avrías  $\mu \dot{z} \dot{z} \dot{z} \partial \rho \chi \dot{\gamma} \dot{z} \dot{\gamma} \dot{z} \partial \nu \partial \nu \dot{z} \partial \nu$ 

Demetrius von Apomea in Bithynien, dessen verlorenes Werk über Arzeneimittellehre,  $\varphi a \rho \mu a z o \pi \dot{\omega} \lambda \eta \varsigma$ , der materia medica des Dioskorides an die Seite gestellt wurde.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> His (medicamentis) multum antiqui auctores tribuerunt et Erasistratus et ii, qui se ἐμπειριχούς nominaverunt, praecipue tamen Herophilus ductique ab illo viro adeo at nullum morbi genus sine his curarent. Cels. praef.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> h. nat. XXV. 2 (5).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Galen, tom. XII, p. 842.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> l. c. p. 989.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Gesch. d. Medizin I. Bd., p. 96.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Galen, tom. XI, p. 795.

 $<sup>^{7}</sup>$   $\nu \dot{a}\rho \partial \eta \xi$  heifst eigentlich eine ferula mit sehr schwammigem Mark, dann das daraus gemachte Rohr und endlich ein Rohr oder Behälter, worin Salben aufbewahrt wurden.

Zeno von Laodicea wird von Diogenes Laërtios "aufzufassen geschickt, zu schreiben träge" genannt. Ob er ein größeres Werk über Arzeneimittellehre geschrieben hat, ist nicht bekannt. Er ist der Erfinder brauchbarer pharmaceutischer Kompositionen,¹ deren eine besonders den Namen "diasticon" (διαστιχόν) führt. Galen hat mehrere Vorschriften von ihm aufbewahrt, so unter anderen ein Antidot gegen den Biß wütender Tiere, "das auch eine gute Theriake ist".²

Bacchius von Tanagra, ein Kommentator des Hippokrates.

Andreas von Karystos (210 v. Chr.), der als der Erfinder vieler Arzeneikompositionen oft erwähnt wird. Celsus führt mehrere nach ihm benannte Malagmata an, welche die Schmerzen lindern, erweichen und erwärmen, zugleich lösend wirken und die Eiterungen zur Reife bringen. Dioskorides erwähnt ihn öfter in recht rühmlicher Weise, Galen dagegen nennt ihn einen Aufschneider und Marktschreier (γοητείαν καὶ ἀλαζονείαν ἐπεδείξατο), vor ihm und anderen ähnlichen Lügnern müsse man sich in Acht nehmen. 5

Appollonius Mys (μός) (200 v. Chr.), ein bedeutender Pharmakologe. Er muß eine große Zahl Schriften verfaßt haben, denn fast bei jeder Krankheitsform wird er von Galen citiert. Dieser nennt von ihm τὰ εὐρυπίστα (facile parabilia) und πρὸς χεφαλαλγίαν τὴν διὰ μεδὴν καὶ ἀκρατοποσίαν (ad capitis dolores ex ebrietate et meri potu), 6 ferner soll er eine Prophylaxis tödlicher Gifte geschrieben haben. Von ihm rühren viele Vorschriften zu Collyrien und anderen Arzeneien her. 7

Zeuxis wird von Galen als pharmaceutischer Schriftsteller erwähnt.<sup>8</sup> Demosthenes hat die Komposition zu einem emplastrum viride hinterlassen, welches noch lange in Gebrauch gewesen ist.<sup>9</sup>

Pamphilos, Schüler des Aristarchos, um 200 v. Chr., wird von Sprengel (Gesch. d. Botan. I, p. 111) als Pflanzenmaler und Botaniker genannt. Wahrscheinlich liegt hier aber eine Verwechselung vor mit

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Cels. praef.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Galen, tom. XIV. 171, 163.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Cels. V. 18, Nr. 7, 13.

<sup>4</sup> mat. med. praef.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> tom. XI. 795.

<sup>6</sup> Galen, tom. XII, p. 502, 514.

<sup>7</sup> l. c. p. 776, vgl. Cels. V. praef.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> l. c. p. 834.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> l. c.

dem zu Ende des 1. Jahrh. v. Chr. lebenden Pamphilos. <sup>1</sup> Der Name begegnet uns viermal, vermutlich ebensoviele von einander verschiedene Personen bezeichnend, von denen zwei für uns in Betracht kommen (bei den Encyklopädisten).

Erasistratus aus Keos studierte erst im späteren Alter Medizin und siedelte 281 v. Chr. nach Alexandrien über. Gleich groß in der Theorie und Praxis, stand er dem Herophilus an Bedeutung nicht nach Wie jener, war auch er Begründer einer nach ihm benannten Schule der Erasistrateer, welche für die Arzeneimittellehre wichtiges geleistet haben. Die Schriften des Lehrers sind zum größten Teil verloren. Fragmente, namentlich eine Menge Arzeneivorschriften, haben uns Celsus<sup>2</sup> und Galen<sup>3</sup> aufbewahrt. Von Plinius wissen wir, daß er ein Gegner des Gebrauchs von Opium war und dasselbe als ein tödliches Gift verabscheute.<sup>4</sup>

Von seinen Schülern nennt Galen eine große  $\mathbf{Z}$ ahl; die für uns bedeutendsten sind:

Serapion, der Stifter der empirischen Schule zu Alexandrien.

Apollophanes, wahrscheinlich der berühmte Arzt des großen Antiochus von Syrien um 200 v.Chr. Unter seinem Namen führt Celsus ein Malagma gegen Seitenschmerzen an.5

Philoxenos wird von Galen als der Verfasser einer Sammlung von Arzeneivorschriften, collectanea,6 genannt. Besonders erwähnt er auch eines Augenpulvers unter dem Namen  $\tilde{\epsilon}\eta\rho\delta\nu$  àxáριστον als Mittel gegen Augenentzündungen.

Marinus, von dem gleichfalls Galen uns treffliche Zusammensetzungen aufbewahrt hat.<sup>8</sup> — Appollonios Memphites, der ein Werk über die Pflanzen geschrieben hat. Maier I, p. 221. — Hikesios, ein späterer, vielleicht der letzte Erasistrateer zu Smyrna, wo er, nach Sprengel's Vermutung<sup>9</sup> aus Alexandrien durch Ptolemäos Physkon vertrieben, eine

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> vgl. Meier I. p. 258, II. p. 137 ff.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Cels. VI. 7, Nr. 2.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Galen, tom. XII, pag. 735.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Plin, h. nat. XX. 18 (76).

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Cels. V. 18, No. 6.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Galen, tom. XIII, p. 742.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> tom. XII, p. 731, 735.

<sup>8</sup> Galen, tom, XIII. 25.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Gesch. d. Botan. I, p. 112.

eigene Schule gründete. Er hat ein Werk über die Nahrungsmittel verfaßt  $(\pi \varepsilon \rho i \ \tilde{\nu} \lambda \eta \varepsilon)$ .

Über die Trennung der Pharmacie von der Medizin.1

In dieser Periode tritt uns ein Moment von hochwichtiger Bedeutung für die Pharmacie entgegen, nämlich die behauptete Trennung derselben von den anderen Zweigen der Medizin. Celsus sagt in der Einleitung zu seiner Medizin: "Zu jener Zeit (er hat vorher von Diokles, Praxagoras, Chrysippus, Herophilus und Erasistratus gesprochen, welche diese Kunst [die medizinische] auf die Weise ausübten, daß sie sogar auf verschiedene Wege gerieten) spaltete sich die Heilkunde in drei Zweige, deren einer durch regelmäßige Lebensweise, der andere durch Arzeneimittel, der dritte durch die Hand heilte. Den ersten nannten die Griechen den diätetischen, den zweiten den pharmaceutischen (durch Arzeneimittel heilenden), den letzten den chirurgischen." <sup>2</sup>

Hieraus leiten einige Schriftsteller die Behauptung ab, es sei eine vollständige Trennung der Medizin in drei Theile eingetreten, so zwar, dafs der eine mit dem anderen nichts zu thun haben sollte und der Diätetiker sich um kein Medikament, der Pharmaceut um keine Operation und Krankenbehandlung kümmern, sondern sich einzig mit der Beschaffung und Bereitung der Arzeneien befassen sollte. Namentlich sind es Haller und Sprengel, welche diese Meinung zu vertreten Der erstere sagt:3 "Um die Zeit des Herophilus und Erasistratus teilte sich die Medizin in drei Disciplinen und von der Diätetik oder Kur der inneren Krankheiten trennte sich die Chirurgie und Pharmacie. Der Botanik war diese Teilung günstig, indem die Pharmakopolen ihren Geist mit ungeteilter Aufmerksamkeit weit schärfer auf die Pflanzen richteten. . . . Ich werde jetzt zeigen, dass die Pharmakopolen auch Rhizotomen genannt wurden. Das aber schadete der Medizin, daß die vorzüglichsten Ärzte die Pflanzenkunde vernachlässigten und von Quacksalbern verkaufte Arzeneien anwandten." Zur

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dieser Abschnitt ist früher weitläufiger bereits behandelt; des Zusammenhanges und der Vollständigkeit wegen darf er hier nicht fehlen.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Iisdem temporibus in tres partes medicina deducta est, ut una esset, quae victu, altera quae medicamentis, tertia quae manu mederetur: Primam διαιτικήν, alteram φαρμακευτικήν, tertiam χειρουργικήν graeci nominaverunt.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Haller, bibl. bot. I, p. 52 (Meier I, p. 221).

Bekräftigung dieses Schlufssatzes beruft er sich auf Plinius h. nat. XXXIV. 11 (25). Ungefähr in derselben Weise drückt sich Sprengel 1 aus: "Da zugleich, wie Celsus versichert, die Medizin in der alexandrinischen Schule so bearbeitet wurde, daß man die gelehrte Arzeneikunde von der Chirurgie und von der Kenntnis und Zubereitung der Arzeneimittel völlig trennte, weil die gelehrten Müßiggänger zu hochmütig oder zu träge waren, um sich diesen in ihren Augen niederen Künsten zu ergeben, so wachte die alte Rhizotomie wieder auf, die, mit der Pharmakopolie verbunden, von einzelnen Männern bearbeitet wurde."

Ein großer Irrtum; denn offenbar will Celsus unter φαρμαχευτιχή nicht die Arzeneibereitung, sondern die Bekämpfung der Krankheiten durch Arzeneimittel gegenüber der diätetischen Heilmethode verstanden wissen; dieses wird klar durch das, was er in der Vorrede zum fünften Buche sagt: "Bis jetzt habe ich von den Krankheiten gehandelt, wogegen sich die Diät am nützlichsten bewährt; jetzt gehe ich zu dem Teile der Heilkunst über, welcher die Krankheiten besonders mit Arzeneimitteln bekämpft" (dieses ist doch wohl nur die φαρμαχευτιχή).... "Nun ist zwar eine gute Diät in den meisten Krankheiten nützlicher als alles andere, dennoch aber können in unserem Körper viele Krankheiten vorkommen, welche wir ohne Arzeneimittel nicht zu heilen vermögen. Es sind — und das muß man vor allem wissen — alle Teile der Heilkunst so mit einander verbunden, dass man sie nicht gänzlich von einander trennen kann, und jeder dieser einzelnen Teile erhält seinen Namen von denjenigen Mitteln, welche er am meisten in Anwendung bringt. Sowie daher jene diätetische Heilkunst bisweilen Arzeneimittel reicht, so muß jener Teil der Heilkunst, welcher die Krankheiten besonders mit Arzeneimitteln bekämpft, auch Diät in Anwendung bringen, welche bei allen Krankheiten des Körpers sehr zuträglich ist."

Diese Worte bekunden wohl zur Genüge und ausdrücklich, daß der römische Schriftsteller an keine Spaltung der Medizin in einzelne gesonderte Fächer gedacht hat. Dieselbe und keine andere Bedeutung hat das Wort φαρμαχευτική bei Galen, wo er von der Anwendung der Medikamente mit besonderer Berücksichtigung der Persönlichkeit des Kranken spricht und dann bekräftigend hinzusetzt: "wie es die Pharmacie anordnet". Er sagt geradezu: "die Pharmacie heilt mit den Medika-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Gesch. d. Botan. I, p. 100.

menten allein (διὰ ψιλῶν φαρμάχων) die inneren und äußeren Schäden." 1 Daß ferner die φαρμαχευτική eine gewisse Selbständigkeit etwa im Sinne der heutigen Pharmacie oder, wie Sprengel es will, als bloße Handlangerin der Ärzte erlangt habe, um an die Stelle der eingegangenen (?) Rhizotomie zu treten, ist eine völlig falsche Annahme. Denn wie aus dem früher erwähnten Briefe des Hippokrates an Kratevas (s. S. 689) hervorgeht, stand die Rhizotomie gerade kurz vor dem Übergange der Medizin nach Alexandria in Griechenland in großer Achtung und kein Schriftsteller der damaligen oder nächstfolgenden Zeit spricht von einem Verschwinden oder einem Untergange derselben; wohl aber nennt Galen wiederholt einen Rhizotomen Antonios, der ausgezeichnete Kenntnisse in der Kräuterkunde besessen habe (ἀντώνιος ὁ μιζότομος πόλλην ἔχων ἐμπειρίαν φαρμαχίας), 2 ferner einen Rhizotomen Pharnakes, von dem er ein bewundernswertes Lebermittel (ήπατική θαυμαστή) erfährt.3

Eine unzweideutige Bestätigung dafür, daß die Bereitung der Arzeneien ein Vorrecht der Ärzte war, liegt auch in dem, was Galen bei der Komposition der Theriaka und Antidota sagt: "Es sollen dazu die besten Arzeneistoffe verwandt werden; nun aber ist deren Menge an anderen Orten nicht so groß, deshalb bereiten derartige Antidota zu Rom nicht nur die besten Ärzte (οὸχ οἱ ἄριστοι μέντοι τῶν ἱατρῶν), sondern auch die Salbenhändler (μυροπῶλαι), welche aber alle mehr oder weniger darin fehlen (πάντες μέντοι τῶν ἐν αὐταῖς ἀμαρτάττοντες), wenngleich sie gerade kein unnützes Medikament darstellen. Dies beweist ferner die Stelle bei Plinius, wo er von der Verwendung der Steinarten redet und den lapis Chrysites am tauglichsten hält zur Anfertigung von Mörsern für den Gebrauch der Ärzte. 5

Daß ferner Haller diejenigen alexandrinischen Ärzte, welche durch die φαρμαχευτιχή, d. h. mittels Anwendung von Arzeneimitteln heilten, schlechthin Pharmakopolen — daß diese von den Rhizotomen sich wenig oder gar nicht unterschieden, war und ist eine Thatsache und bedurfte

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Galen, tom. XIV, p. 222, 604; vergl. auch tom. XIX, p. 351.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Galen, tom. XII, p. 556, 580 (die genaue Lebenszeit dieses Antonios habe ich nirgends ermitteln können, gewifs aber fällt sie in die Zeit von 200 v. Chr. bis etwa 110 n. Chr.).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Galen, tom. XIII, p. 204.

<sup>4</sup> tom. XIV. 24,

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Plin, hist, nat, XXXVI, 3,

keines neuen Beweises — nennt, ist doch wohl sehr willkürlich und ein irriger Schlufs, der eine falsche Annahme rechtfertigen soll.

Was endlich die Worte des Plinius betrifft, worauf Haller seine Behauptung zu stützen sucht, so sind diese eine Expektoration des römischen Schriftstellers, in welcher er bei der Abhandlung über die Kupferpräparate auf den Mangel an naturwissenschaftlichen Kenntnissen der römischen Ärzte hinweist:1 "Aber von allem diesem verstehen die Ärzte nichts, der größere Teil nicht einmal dem Namen nach; so wenig kümmern sie sich um die Anfertigung der Medikamente, was ein Vorrecht der Medizin war. Jetzt, so oft sie an ihre Notizbücher kommen und etwas daraus zusammensetzen wollen, d. h. auf Kosten der Unglücklichen Versuche machen wollen, vertrauen sie der Seplasia, welche durch Betrug alles verdirbt. Denn sie verkaufen ja fertiges Pflaster und Collvrien u. s. w." Es ist wohl zu bedenken, dass Plinius hier von den Zuständen redet, welche um drei Jahrhunderte später zu Rom herrschten und somit seine Auslassungen auf die alexandrinischen Ärzte absolut keine Anwendung finden können. Ja selbst wenn wir die früher angeführten Worte des Plinius über die Stipendiarier des alexandrinischen Museums, daß sie lieber auf den Bänken säßen und philosophierten, als Pflanzen suchten, welche jedenfalls Sprengel zu der abfälligen Schlußäußerung veranlasst haben, hier gelten lassen, so sollten uns diese doch kein Wunder nehmen. Wie es noch heutzutage auf den Universitäten manche Studenten gibt, welche im Besitz eines guten Wechsels sich blos Studiums halber dort aufhalten, so gab es auch an der ägyptischen Alma mater unter der großen Zahl der Musensöhne gewiß solche, denen trotz eines gewissen Dranges nach Gelehrsamkeit das üppige Hofleben mehr zusagte, als die anstrengende Beschäftigung mit den Wissenschaften und Künsten, die gern auf der Höhe des Berges im Sonnenschein rasten wollten, aber den steilen Weg dahin scheuten. Charakteristisch hierfür sind die Worte des ehrwürdigen großen Euklid, die er an Ptolemaeus Soter gerichtet haben soll, der ohne eigene Arbeit

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Atque haec omnia medici, — quod pace eorum dixisse liceat, — gnorant pars major et nominibus; in tantum a conficiendis iis medicamentis absunt, quod esse proprium medicinae solebat, nunc quotilo incidere in libellos, componere ex his volentes aliqua, hoc est inpendio miserorum experiri commentaria, credunt seplasiae omnia fraudibus corrumpenti. Jam quidem emplastra et collyria mercantur, tabesque mercium et fraus seplasiae sicce taxetur. h. nat. XXXIV. 11 (25).

944

die Geometrie lernen wollte: "Zur Geometrie führt keine königliche Strafse".

Wir wollen hierbei nicht vergeßen, was und wieviel die Alexandriner für die ganze folgende Zeit geleistet haben, daß wir ohne sie keine griechischen Klassiker und Schriftsteller besäßen, daß ohne ihre Vermittelung die Werke des Aristoteles, Theophrast, Hyppokrates nicht auf uns gekommen wären.

## B. Monatsbericht.

# Allgemeine Chemie.

Chrom und Baryt in Genuſsmitteln. Zur Bestimmung kleiner Mengen Chrom und Baryt in Genuſsmitteln verfährt man nach L. de Koningh folgendermaſsen: Mindestens 25 g der betreffenden Substanz werden in einer Platinschale eingeäschert und die Asche gewogen. Man fügt nun das vierſache Gewicht derselben an Kaliumnatriumcarbonat und ebensoviel Kaliumnitrat hinzu und läſst 15 Minuten schmelzen. Die erkaltete Masse wird wiederholt mit Wasser ausgekocht und die Lösung filtriert. War Chrom vorhanden, so ist die Flüssigkeit gelb gefärbt. Die Asche enthält jedoch manchmal Mangan und erhält man dann eine grünlich gefärbte Flüssigkeit. Man kocht deshalb die Flüssigkeit einige Minuten mit ein wenig Weingeist, wobei die Farbe verschwindet, wenn sie durch Mangan verursacht war. Die Flüssigkeit wird dann auf 20 ccm konzentriert und in einen Reagiercylinder filtriert. Darauf gibt man in einen zweiten Reagiercylinder von gleichen Dimensionen ein entsprechendes Volumen Wasser und fügt so lange Kaliumchromatlösung von bekanntem Gehalte hinzu, bis dieselbe Färbung erreicht ist.

Zur Bestätigung, daß die Färbung durch Chrom hervorgerufen ist, säuert man die Flüssigkeit mit Essigsäure an, wobei sich Bleichromat ausscheidet, da das Blei sich meistens zum größten Teile in der alkalischen Lösung befindet; eventuell prüft man die mit Essigsäure angesäuerte Flüssigkeit durch Bleiacetatlösung. Der in Wasser ungelöst gebliebene Teil der Asche wird in Salzsäure gelöst. Wenn man auf Blei untersucht, wird vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff die Flüssig-

keit möglichst neutralisiert.

Auf Baryumcarbonat, womit das Bleichromat meist vermischt ist, prüft man dem Verfasser zufolge am besten, indem man die stark saure Lösung der Asche mit einem großen Überschuß von Calciumsulfatiosung versetzt, wodurch das Baryumsulfat schnell gefällt wird. Der Niederschlag ist nicht mit Bleisulfat vermischt, da letzteres von der stark sauren Flüssigkeit leicht gelöst wird. (Nederl. Tijdsch. voor Pharm., Chem. en Toxikol. 1889, p. 257.)

Über Brompyridine berichtet F. Blau. Mono- und Dibrompyridin werden nach A. W. Hofmann durch Erhitzen von salzsaurem Pyridin mit Brom im geschlossenen Rohre dargestellt, wobei aber nur kleine Mengen von 5 g Pyridin zur Verwendung gelangen können. Nach Blau kann man mit großen Mengen arbeiten, wenn man salzsaures Pyridin in

einer Retorte bis zum Kochen erhitzt und aus einem Fraktionierkolben mittels eines Kohlensäurestromes Bromdampf hinzutreibt - auf 100 g Pyridin 200 g Brom -, den Strom so regulierend, dass kein freies Brom aus der Retorte entweicht. Das Einleitungsrohr mündet 1 bis 1,5 cm über dem Spiegel des geschmolzenen Pyridins. Das Einleiten des Broms kann bei angegebener Menge in 6 bis 8 Stunden bequem beendet sein: das entstandene Mono- und Dibrompyridin werden nach Hofmann's Angaben getrennt. (Monatsh. f. Chemie 1889, p. 372.)

Über Benzoylverbindungen von Alkoholen, Phenolen und Zuckerarten berichtet H. Skraup. Zur Anwendung gelangte die Methode der Benzoylierung von H. Bann durch gleichzeitige Einwirkung von Benzoyl-chlorid und Ätznatron.

Benzoylierung von Phenolen: Die untersuchten Phenole reagierten bis auf das Phloroglucin sämtlich derart, daß aller Hydroxylwasserstoff durch Benzoyl ersetzt wurde. Die Umsetzung wurde einfach durch Schütteln der betreffenden Phenole mit überschüssiger Natronlauge und überschüssigem Benzovlchlorid bewirkt. Erwähnt seien: Das Derivat des Phenols C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O) bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, große dicke Prismen, die bei 69,5 bis 70° schmelzen.

Das Derivat des Pyrogallols  $C_6H_3O_3(C_7H_5O)_3$  krystallisiert aus Alkohol in verdünnter Lösung in schönen, bei 89 bis 90° schmelzenden

Prismen.

Benzoylierung mehratomiger Alkohole: Alle dieser Klasse angehörenden Verbindungen reagieren mit Benzoylchlorid und Atznatron unter Abscheidung von wasserunlöslichen, weichen Harzen, die stets Benzoylchlorid einschließen. Die Reindarstellung der höchstbenzoylierten Verbindungen wurde in der Regel durch öfteres Umlösen in Alkohol erreicht.

Glycerin. Das Triderivat C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub> bildet hübsche weiße

Prismen, die bei 76 bis 76,5° schmelzen.

Erythrit, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>, ist in Alkohol äußerst schwer löslich, leichter in Eisessig, aus welchem es in Mikrokrystallen anschiefst, die

bei 186,5 bis 1870 schmelzen.

Mannit. Die einmalige Benzoylierung führte nur bis zum Pentaderivate. Das Hexaderivat C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>6</sub> entsteht durch Behandlung des letzteren mit Benzoylchlorid und Atznatron, Ausziehen des Produktes mit Ather etc.

Benzoylierung von Zuckerarten: Die Dextrose (Traubenzucker) läßt alle fünf vorhandenen Hydroxylwasserstoffe durch Benzoyl Das Produkt C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub> (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>5</sub> bildet undeutliche, bei 179°0

schmelzende Krystallwarzen.

Auch die Galaktose liefert das Pentaderivat. Die Lävulose dagegen nimmt nur 4 Benzoylgruppen auf. Die Lävulose, welche als fünfsäuriger Ketonalkohol betrachtet wird, vermag demnach eines ihrer

Hydroxylwasserstoffe nicht gegen Benzoyl umzutauschen.

Rohrzucker, Milchzucker und Maltose liefern die Hexaderivate der allgemeinen Formel  $C_{12}H_{16}O_{11}$   $(C_7H_5O)_6$ , welche unter sich im Schmelzpunkte u. s. w. verschieden sind. Es läßt sich also in diesen Zuckerarten nicht aller Hydroxylwasserstoff durch Benzoyl vertreten. (Monatsh. f. Chemie 1889, p. 389.)

Tellur. B. Brauner hat sich eingehend mit Atomgewichtsbestimmungen des Tellurs aus verschiedenen Tellurverbindungen befast und ist durch die dabei gemachten Beobachtungen zu der Erklärung geführt: "Das "Tellur" ist kein einfacher Körper. Nach der Ansicht des Verfassers sind dem jetzt als Tellur betrachteten Körper mindestens zwei andere Körper beigemengt und wird derselbe sich die Aufgabe stellen, die Natur der fremden Bestandteile des Tellurs zu ergründen und das davon freie wahre Tellur darzustellen. (Monatsh. f. Chemie 1889, p. 411.)

Orientalische Emaille auf Ziegeln und deren Nachbildung. Das bis jetzt in unseren Gegenden zur Dekoration für Wohnhäuser, Denkmäler und andere Bauten verwendete Email ist dem Witterungswechsel nicht gewachsen, während die alten persischen und arabischen Bauwerke im Laufe langer Zeiträume kaum gelitten haben. J. Boeck hat die türkisblaue Emaille und den dazu gehörigen Thon von Moschee und Denkmal Schach Zeude, erbaut von Timur, untersucht und folgende Resultate erhalten:

|                     |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   | Em          | ail    | T                    | hon       |
|---------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|-------------|--------|----------------------|-----------|
| $SiO_2$             |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   | 53,53       | Proz., | 60,35                | Proz.     |
| CuO                 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   | 3,51        | 27     | -                    | <b>27</b> |
| Pb0                 | ٠ |   |   |   |   |   |   |   |   |   | 17,90       | ,,     | 1150                 | 25        |
| CaO                 | ۰ |   | ٠ |   |   |   |   |   |   |   | 3,00        | ,,     | $\frac{14,52}{3,72}$ | 27        |
|                     |   |   | ٠ |   |   |   |   |   |   |   | 0,33 $6,86$ | 27     | 5,12                 | .,        |
| $SnO_2$<br>$K_2O$ . | • | • | • | • | ۰ | • | ٠ | ٠ | ۰ | • | 3,51        | -      | _                    | 7"        |
| Na <sub>2</sub> O   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   | 7,27        | 22     |                      | 77        |
| $Fe_2O_3$           |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   | 3,11        | 27     | 18,10                | 27        |
| $CO_2$ .            |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |             | 27     | 2,68                 |           |
|                     |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   | 99,02       | Proz.  | 99,37                | Proz.     |

Außerdem enthielt das Email Spuren von Arsen und Mangan.

Verfasser versuchte, das Email durch Schmelzversuche nachzuahmen. Ein obiger Analyse entsprechendes Gemenge aus Sand, Kreide, Soda, Pottasche, Zinnoxyd, Kupferoxyd und Mennige wurde im hessischen Tiegel bei hoher Temperatur geschmolzen. Das erzielte schwer flüssige Glas war jedoch nach dem Erkalten kein Email, sondern völlig durchsichtig. Dagegen erhielt Verfasser ein gutes Resultat, als er den Tiegel nur so lange im Ofen liefs, bis die Glasbildung eingetreten, die Masse aber nur eben gefrittet war. Der Tiegelinhalt wurde im Wasser abgeschreckt, dann gepulvert, mit Wasser etwas angefeuchtet und auf Thon gebracht. In richtiger Weise unter Abschlufs reduzierender Gase aufgebrannt, ergab sich ein dem Samarkander täuschend ähnliches Produkt, woraus der Verfasser schliefst, dafs das prachtvolle Email obiger Bauten auf analoge Weise hergestellt worden ist. — Der zu den Ziegeln dieser Bauten verwendete Thon ist fest gebrannt, aber sehr porös und deshalb bei uns nicht für emaillierte Ziegel zu verwenden, da er der Feuchtigkeit zuviel Zutritt gestattet, wodurch bei eintretendem Frost das Email abgesprengt werden kann. Bei uns muß der Thon für emaillierte Ziegel sehr fest und dicht gebrannt sein, oder die Poren müssen auf eine andere Weise, etwa durch Imprägnieren, beseitigt werden.

Verfasser bemerkt ferner, dass er ein schönes türkissarbenes Email nur erhielt, wenn er Kali und Natron im analytisch gefundenen Verhältnisse nahm. Kali allein gab eine zu blaue, Natron allein eine zu grüne Färbung. (Journ. f. prakt. Chemie 1889, Bd. 40, p. 158.)

Fluorverbindungen des Vanadiums. Im Anschluß an frühere Mitteilungen berichtet E. Petersen über das Verhalten von Vanadindioxyd und Fluorwasserstoffsäure. Die Lösung des Vanadindioxyds in überschüssiger Fluorwasserstoffsäure wurde zum dicken blauen Syrup eingengt, mit etwas Wasser verdünnt und über Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es schieden sich einige mikroskopische blaue Krystalle der Formel VOF2 aus.

Durch Versetzen der blauen Lösung des Vanadindioxyds in Fluor-wasserstoffsäure mit bezw. Fluorammonium, Fluorkalium, Fluornatrium

werden entsprechende Doppelsalze erhalten.

Ammonium-Vanadinoxydifluorid 3NH<sub>4</sub>F, VOF<sub>2</sub> ist ein blaues krystallinisches Salz, welches in Wasser ziemlich, etwas schwerer in Weingeist und sehr schwer löslich in Lösungen von Fluoralkalimetallen ist. Außerdem wurden die Doppelsalze  $2\,\mathrm{NH_4F}$ ,  $\mathrm{VOF_2} + \mathrm{H_2O}$  und  $7\,\mathrm{NH_4F}$ ,  $4\,\mathrm{VOF_2} + \mathrm{5\,H_2O}$  erhalten. Das Kaliumsalz  $7\,\mathrm{KF}$ ,  $3\,\mathrm{VOF_2}$  ist ein hellblaues, feinkrystallinisches Salz; ähnlich ist  $2\,\mathrm{KF}$ ,  $\mathrm{VOF_2}$ , welches sich bildet, wenn man Fluorkalium zu einem Überschuß der Lösung des freien Fluorids setzt. (Journ, f. prakt, Chemie 1889, Bd. 40, p. 193.)

Aufschließung des Pyrits. P. Jannasch empfiehlt die Aufschließung des Pyrits im Sauerstoffstrome. Der Pyrit wird im Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohre erhitzt, während ein Sauerstoffstrom von etwa 200 Blasen in der Minute hinübergeleitet wird. Der Schwefel verbrennt zu schwefliger Säure, welche in 2 bis 3 Vorlagen durch Brom zu Schwefelsäure oxydiert und dann wie üblich bestimmt wird: das Eisen bleibt als dunkelrotes Eisenoxyd zurück, welches sich in Säuren vollkommen löst. Nach Verlauf einer halben Stunde glüht man etwa eine Viertelstunde lang möglichst stark, um sicher alles Material zu zersetzen und alle schweslige Säure überzutreiben. (Journ. f. prakt. Chemie 1889. Bd. 40, p. 237.)

Dampfdichte-Bestimmung von Antimonpentachlorid unter vermindertem Druck von 58 mm nahmen Anschütz und Evans vor und kamen zu Zahlen, welche für die Molekularformel SbCl<sub>5</sub> und also für die Fünfwertigkeit des Antimons sprechen. (Liebig's Annalen d. Chemie 1889, Bd. 253, p. 95.)

Chlorentwickelung aus dem Kipp'schen Apparate. Die von Cl. Winkler eingeführte Methode der Chlorentwickelung aus dem Kippschen Apparate unter Anwendung von Chlorkalk, welcher unter Zusatz von etwas Gyps und Wasser in viereckige Stücke geformt ist, hat un-gemeine Aufnahme in den Laboratorien gefunden und stellt sich im Laboratorium nicht einmal teurer, als mittels Braunstein und Salzsäure. Wie J. Thiele mitteilt, ist der Zusatz von Gyps nicht einmal notwendig. Man braucht den Chlorkalk nur unter einer Schraubenpresse tüchtig zusammenzupressen und erhält dadurch einen flachen Kuchen, der sich in Stücke brechen läst, welche fest genug sind, um im Kipp'schen Apparate nicht zu zerfallen. Auch zersließen sie nicht, wenn sie längere Zeit in der feuchten Atmosphäre über der Säure verbleiben. (Liebig's Annalen d. Chemie 1889, Bd. 253, p. 239.)

Über Derivate des Acetessigesters berichtet R. Schönbrodt Er ging aus von der Kupferverbindung des Acetessigesters. Durch Einwirkung von Chlor auf diese Verbindung entsteht unter Bildung von Kupferchlorid Monochloracetessigester:

 $(\mathrm{CH_3}\,.\,\mathrm{CO}\,.\,\mathrm{CH}\,.\,\mathrm{CO_2C_2H_5})_2\mathrm{Cu}\,+\,4\,\mathrm{Cl} = \mathrm{CuCl_2} + 2\,\mathrm{CH_3}\,.\,\mathrm{CO}\,.\,\mathrm{CHCl}\,.\,\mathrm{CO_2C_2H_5},\\ \text{Monochloracetessigester,}$ 

welcher auf anderem Wege bereits früher dargestellt worden ist.

Die Einwirkung von Brom verläuft analog; auch dieser Monobromacetessigester war bereits früher auf anderem Wege dargestellt

Der Jodacetessigester, welcher auf dieselbe Weise erhalten wird, war bisher noch nicht bekannt. Er ist ein gelbliches, in Wasser fast nicht lösliches Öl.

Durch Einwirkung von Schwefel auf Kupferacetessigester, welche erst bei der Siedetemperatur des Benzols erfolgt, bildet sich Kupfersulfür, Acetessigester und Schwefelacetessigester (CH<sub>3</sub>. CO.CH. CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S. Derselbe bildet glänzende, weiche Nadeln, ist in Chloroform und Benzol sehr leicht, schwerer in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff löslich. Beim Kochen mit Kalilauge spaltet sich der Schwefelacetessigester unter Bildung von Essigsäure, Alkohol und Thiodiglykolsäure:

$$\begin{array}{c} {\rm COCH_3} \\ \dot{\rm CH} \cdot {\rm CO_2C_2H_5} \\ \\ {\rm S} \\ + 4\,{\rm KOH} = {\rm S} \\ {\rm CH_2CO_2K} \\ \\ {\rm CH_1CO_2C_2H_5} \\ \\ {\rm COCH_3} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} {\rm CH_2CO_2K} \\ \\ {\rm CH_2CO_2K} \\ \\ {\rm COCH_3} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} {\rm Essigsaures} \\ {\rm Kalium}. \\ \\ \\ {\rm COCH_3} \\ \end{array}$$

Verfasser versuchte ferner, durch dreiwertige Elemente substituierte Acetessigester darzustellen; jedoch erfolglos. (Liebig's Annalen d. Chemie 1889, Bd. 253, p. 168.)

Sauerstoffgas. Zur Entwickelung kleinerer Mengen von Sauerstoffgas zur Benutzung im Laboratorium empfiehlt J. Volhard die Entwickelung aus dem Kipp'schen Apparate unter Anwendung von Chlorkalk in Stücken und Wasserstoffhyperoxyd. Die Reaktion erfolgt im Sinne der Gleichung:

 $CaOCl_2 + H_2O_2 = CaCl_2 + H_2O + O_2$ 

Die Zersetzung geht ohne Säurezusatz vor sich, wird jedoch die Flüssigkeit alkalisch, so scheidet sich ein, etwas Eisenoxyd nebst Spuren von Manganoxyden enthaltender Schlamm aus, der katalytisch auf das Hydroxyd einwirkt. Man setzt daher zweckmäßig die zur Neutralisation des freien Alkalis des Chlorkalks nötige Säuremenge hinzu. Auch empfiehlt es sich, einen Üeberschufs an Chlorkalk anzuwenden, da sonst die Gasentwickelung zu träge wird. (Liebig's Annalen d. Chemie 1889, Bd. 253, p. 246.)

## Vom Anslande.

Einwirkung von Borax auf mehratomige Alkohole und Phenole, von A. Lambert. Von Dan. Klein wurde konstatiert, dass Glycerin. Erythrit, Mannit, Dextrose, Lävulose und Galaktose in konzentrierter Lösung Borax in das Monoborat des Natriums verwandeln und sich mit der überschüssigen Borsäure zu starken zusammengesetzten Säuren vereinigen, während hingegen Quercit und die Polyglykoside (Saccharose, Laktose etc.) auf Borax nicht einwirken. Lambert fand, dass auch Athylenglykol, Arabit, Arabinose, Dulcit, Sorbit und Perseit in Berührung mit Borax in gleicher Weise borhaltige Säuren liefern, und daß dagegen Inosit, gerade wie Quercit, in Berührung mit Borax keine saure Reaktion annimmt. Diese beiden letztgenannten Alkohole sind sowohl in ihren chemischen Eigenschaften als auch in ihrer chemischen Struktur von den vorher genannten ganz verschieden, beide Körper besitzen keine primär-alkoholische Funktion und ihre Kohlenstoffatome sind in einer geschlossenen Kette vereinigt. Bei den Polyglykosiden sind die Kohlenstoffatome wahrscheinlich auch zu einer geschlossenen Kette vereinigt, sie enthalten somit auch keine primären Alkoholgruppen und gleichen in ihrer molekularen Konstitution dem Quercit und Inosit. Verfasser schliefst hieraus:

Dass alle mehratomigen Alkohole von primärer Funktion, und nur diese, auf Zusatz von Borax (oder Borsäure) stark zusammengesetzte Säuren liefern; dieselben zersetzen Carbonate, werden aber beim Ver-

dünnen ihrer konzentrierten Lösungen mit Wasser zerlegt.

Gewisse mehratomige Phenole, wie Pyrogallol, Brenzkatechin, sowie die gallus- und gerbsauren Alkalien verhalten sich gegen Borax ebenso wie Glycerin etc. Verfasser kommt zu dem Schlufs, dass alle mehratomigen Phenole, welche zwei benachbarte Hydroxylgruppen enthalten (also der Orthoreihe angehören) in Berührung mit Borax gepaarte Borsäure liefern, während die der Meta- und Parareihe angehörigen Phenole (wie Resorcin, Hydrochinon, Orcin) mit Borax keine sauren Verbindungen liefern. (Journ. de Pharm. et de Chim. T. XX. 1889.

Über Phosphorigsäure von L. Amat. In einer früheren Arbeit hat Verfasser über die Umwandlung des sauren Natriumphosphits durch Erhitzen in Natriumpyrophosphit berichtet; die übrigen sauren Phosphite scheinen sich dem sauren Natriumphosphit ähnlich zu verhalten, nur geht die Wasserabgabe schwieriger vor sich: um dieselbe zu bewerkstelligen, müssen dieselben trocken im Vakuum auf eine möglichst hohe Temperatur erhitzt werden, jedoch darf die Temperatur nicht bis zur Entwickelung von Phosphorwasserstoff gesteigert werden.

Lösungen der Pyrophosphite sind nicht unbeschränkte Zeit hindurch haltbar, unter Wasscraufnahme verwandeln sich diese Salze nach und nach in saure Phosphite P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>H<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = 2POH(ONa)(OH).

Die Umwandlung erfolgt in neutraler wässeriger Lösung um so schneller, je konzentrierter die Lösung und je höher die Temperatur ist.

Bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt sich eine sehr konzentrierte Natriumpyrophosphitlösung nach einigen Tagen größtenteils in Phosphit; bei Siedetemperatur ist die Umwandlung auch in sehr verdünnter Lösung nach einigen Stunden vollendet. Dagegen erfolgt die Umwandlung in sehr verdünnten Lösungen bei einer Temperatur von 00 sehr langsam. Aus einer Auflösung von 1,352 Natriumpyrophosphit in 10,0 Wasser hatte sich nach Verlauf eines Monats nur 1/25 in saures Phosphit verwandelt.

Die Gegenwart einer Säure (Schwefelsäure z. B.) beschleunigt bedeutend die Umwandlung; dieselbe erfolgt um so rascher, je größer die Säuremenge, je konzentrierter die Lösung und je höher die Temperatur Bei Siedetemperatur erfolgt die Umwandlung selbst in nur schwach saurer Lösung sofort. (Ac. d. sc. 108, 1056, 1889, durch Journ. de Pharm.

et de Chim. T. XX, 1889, p. 86.)

A. Besson berichtet über einige Verbindungen des Stickoxyds und

der Untersalpetersäure mit wasserfreien Chloriden.

1. Stickoxyd wirkt direkt unter beträchtlicher Wärmeentwickelung auf wasserfreies Antimonpentachlorid SbCl<sub>5</sub> ein und bildet damit einen krystallinischen, gelben Körper, von der Formel 2SbCl<sub>5</sub>, NO., der durch Wasser und durch Hitze zerlegt wird. Ähnliche gelbe, durch Wasser zerlegbare Körper liefert das Stickoxyd auch direkt mit den wasserfreien

Chloriden BiCl<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> und Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>.

2. Die Untersalpetersäure (NO<sub>2</sub>) verbindet sich ebenfalls direkt unter Wärmeerzeugung mit  $SbCl_5$  und gibt damit einen festen hellgelben Körper von der Zusammensetzung  $3SbCl_5$ ,  $2NO_2$ , der sich gegen Wasser und Hitze ebenso wie der oben genannte Körper verhält. Ähnliche Körper liefert die Untersalpetersäure auch mit Antimontrichlorid SbCl<sub>3</sub>, Wismut-, Aluminium- und Eisenchlorid; dieselben sind aber noch weniger beständig als die Verbindung mit Stickoxyd. (Ac. d. sc. 10, 1012, 1889, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XX, 1889, p. 84.)

Maximaldosen toxisch wirkender und neuerer Arzeneimittel. Als Fortsetzung und Schlufs der im zweiten Juniheft des Journ. de Pharm. et de Chim. veröffentlichten Maximaldosen, über die in einem der vorhergehenden Referate berichtet wurde, werden noch folgende Arzeneimittel aufgeführt:

| 15 Oxenity                           | pro dosi | pro die  |
|--------------------------------------|----------|----------|
|                                      | ·        |          |
| Acid. cubebic                        | 1,0      | 5,0      |
| hydrobromic                          | gtt. XL. | gtt. CC. |
| " hydrojodic                         | 0,3      | 1,2      |
| " sclerotinic                        | 0.06     | 0,25     |
| valerianic.                          | gtt. X.  | gtt. XL. |
| Adonidin.                            | 0,006    | 0.03     |
| Aether bromat.                       | gtt.XX.  |          |
| indat                                | gtt.XX.  |          |
| 4.1 **                               | 0.3      | 0,6      |
|                                      | 0,03     | 0,1      |
| Anemonin.                            |          |          |
| Apiol. cryst                         | 1,0      | 4,0      |
| Apocodein.                           | 0,03     | 0,08     |
| Arbutin.                             | 1,0      | 4,0      |
| Argent. cyanat                       | 0,005    | 0,02     |
| " jodat                              | 0,02     | 0,06     |
| Arsenicum bromat. und jodat          | 0,01     |          |
| Asparagin                            | 0,1      | 0,3      |
| Aspidospermin. hydrochlor            | 0,003    | 0,006    |
| Bantistin                            | 0,03     | 0,10     |
| Baptistin                            | 1,0      | 6,0      |
| Berberin, hydrochlor                 | 0,06     | 0,24     |
| Boldoglucin.                         | 4,0      | 12,0     |
| Butylchloralhydrat                   | 1,0      | 4,0      |
|                                      | 0,5      | 2,0      |
| Carboneum trichlorat                 |          |          |
| " sulfurat                           | gtt. X.  | gtt. XL. |
| Cerium oxalic.                       | 0,3      | 1,0      |
| Chinolin. tartaric                   | 2,0      | 6,0      |
| Cicutin. hydrobrom                   | 0,02     | 0,06     |
| Cocain. hydrochloric                 | 0,15     | 0,5      |
| Colocynthin.                         | 0,4      | 0,8      |
| Coniin. hydrobrom                    | 0,005    | 0,03     |
| Convallamarin                        | 0,06     | 0,3      |
| Cotoïn                               | 0,08     | 0,5      |
| Daturin                              | 0,001    | 0,003    |
| Duboisin. sulfuric                   | 0,001    | 0,003    |
| Etoxycaffeïn                         | 0,6      | 2,0      |
| Evonymin                             | 0,5      | 1,0      |
| Extr. fluid. cortic. Andirae Inermis | 2,0      | 6,0      |
| Roldo                                | 1,0      | 3,0      |
|                                      | 4.0      | 10,0     |
| " " Cascar Sagnad                    | . / _    | 10,0     |
| " " Cascar. Sagrad                   | 4,0      |          |
| " " Convallariae                     | 0,5      | 1,5      |
| " " " Damianae                       | 5,0      | 20,0     |
| " " " Grindel. Robust.               | 3,0      | 20,0     |
| " " Hamamelis                        | 10,0     | 100      |
| " " " Hydrast. Canad.                | 2,5      | 10,0     |
| " " Kawa-Kawa                        | 0,6      | 2,0      |
| " " Piscid. Erythrin.                | 5,0      | 15,0     |
| Fuchsin                              | 0,25     | 0,5      |
| Gelsemin. hydrochlor                 | 0,005    | 0,015    |
|                                      | ,        | ,        |

|                                   | pro dosi      | pro die     |
|-----------------------------------|---------------|-------------|
| Helenin                           | $0.3 \\ 0.03$ | 1,0<br>0,12 |
| Homatropin. hydrochl. et sulfuric | 0,06          | 0,24        |
| Hydrargyr. cyanat                 | 0,03          | 0,1         |
| Ichthyol                          | 1,0           | 4,0         |
| Iridin                            | 0,2           | 0,5         |
| Menthol                           | 1,0           | 5,0         |
| Naphtalin                         | 1,0           | 4,0         |
| Naphtol. $\beta$                  | 1,0           | 4,0         |
| Niccolum bromat                   | 0,5           | 1,5         |
| Paraldehyd                        | 4,0           |             |
| Parthenin                         | $^{0,2}$      | 1,0         |
| Pelletierin. sulfuric. et tannic  | 0,5           | 5,0         |
| Pereïrin. hydrochlor              | 0,5           | 2,0         |
| Picrotoxin                        | 0,006         | 0,02        |
| Piperin.                          | 0,6           | 1,2         |
| Podophyllotoxin                   | 0,02          | 0,06        |
| Propylamin.                       | 3,0           | 10,0        |
| Salicin.                          | 2,0           | 10,0        |
| Salol                             | 2,0           | 10,0        |
| Solanin.                          | 0,1           | 0,5         |
| Terpin.                           | 0,3           | 1,0         |
| Terpinol                          | 0,3           | 1,0         |
| Uretan                            | 5,0           |             |
| Xylol                             | 2,0           | _           |

(Journ. de Pharm. et de Chim. T. XX, 1889, p. 78.)

Eine neue, rasch ausführbare Methode der quantitativen Harnzuckerbestimmung mit  $^{1}\!/_{10}$ -Normal-Kupfer-Kali-Lösung empfiehlt Jean E. Politis. Bei Zuckerbestimmungen mit Fehling'scher Lösung ist das Endresultat häufig nicht deutlich erkennbar, Verfasser schlägt deshalb vor, die Bestimmung mit einem Überschusse von  $^{1}\!/_{10}$ -Normal-Kupfer-Kali-Lösung auszuführen und nach der Reduktion den Überschufs des Kupfers nach der Methode von de Haen mit Jodkalium und Natriumthiosulfat zu titrieren. Zur Ausführung dieser Bestimmung sind die folgenden Lösungen erforderlich:

1. \frac{1}{10} \cdot \text{Normal-Kupfer-Kali-Lösung.} \frac{24,95}{\text{Cupr. sulfuric. cryst.} \qquad 24,95} \frac{140,0}{\text{Natr. carbon. pur.} \qquad 25,0} \frac{1000 \text{ ccm.}}{\text{cm. s. ad} \qquad \qquad 1000 \text{ ccm.}}

1/10-Normal-Natriumhyposulfitlösung.
 24,8 Natriumhyposulfit in 1000 ccm Wasser.

 $3.^{-1}/_{10}$ -Normal-Jodlösung, in 1000 ccm 12,7 Jod enthaltend, zur Einstellung der Natriumhyposulfitlösung.

50 ccm der Kupfer-Kali-Lösung werden in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt, 10 ccm der ca. <sup>1</sup>/<sub>10</sub> proz. Zuckerlösung zugesetzt, fünf Minuten lang gekocht, dann auf ein Volumen von 100 ccm gebracht und genau 50 ccm abfiltriert.

Das Filtrat wird schwach angesäuert, ein geringer Überschufs Jodkalium und etwas Stärkelösung zugesetzt und das, durch das nicht in Aktion getretene Kupfersulfat, in Freiheit gesetzte Jod mit der ½10-Normal-Natriumhyposulfitlösung bestimmt. Die Anzahl der verbrauchten Kubik-

centimeter der Hyposulfitlösung von 25 subtrahiert ergibt die Menge der

durch 5 ccm obiger Zuckerlösung reduzierten Kupfer-Kali-Lösung.

Z. B., man nimmt 50 ccm ½10 Normal-Kupfer-Kali-Lösung und 10 ccm eines diabetischen Harnes, der auf das Fünffache mit Wasser verdünnt ist, und verfährt in der oben angegebenen Weise. Zur vollständigen Entfärbung werden 11 ccm Hyposulfitlösung verbraucht. Es wurden somit 25—11 = 14 ccm Kupfer-Kali-Lösung durch die Hälfte der Zuckerlösung, d. h. durch 5 ccm des fünffach verdünnten oder durch 1 ccm des diabetischen Harnes reduziert.

1 ccm Kupfer-Kali-Lösung entspricht 0,0036 Glykose. 14 ccm entsprechen somit 0,0504. Der Harn enthält somit 5,04 Proz. Glykose.

(Journ. de Pharm. et de Chim. T. XX, 1889, p. 62.)

Fehling'sche Pastillen zum Nachweis von Zucker im Harn, von M. Boymond. Die Pastillen bestehen aus getrocknetem Natriumtartrat und Kupfersulfat, der Zusammensetzung des Liq. Fehling entsprechend;

die komprimierten Pastillen sind etwa 20 cg schwer.

Zum Gebrauch werden zwei dieser Pastillen und eine aus Kali caustic. bestehende Pastille in einem Reagenzglase mit 8 bis 10 ccm destilliertem Wasser übergossen, erhitzt und eine kleine Menge des zu prüfenden Harnes zugefügt. Die Pastillen müssen natürlich in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden und sind hauptsächlich für den Gebrauch außerhalb des Laboratoriums für Ärzte von praktischem Werte. (Rep. de Pharm., durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XX, 1889, p. 67.)

Bellit. Nach Lamm besteht dieser Sprengstoff aus:

Ammoniumnitrat . . . 4 bis 5 Gewichtsteile, Dinitrobenzol . . . . 1 Gewichtsteil.

Das gelbliche Pulver fühlt sich fast trocken an und besitzt den Ge-

schmack und Geruch des Ammoniumnitrats des Handels.

Die komprimierten Bellitpatronen sind mit Papier umhüllt und mit einem paraffinähnlichen Überzug versehen. An einem der beiden Enden befinden sich eine oder zwei Öffnungen zur Aufnahme von Knallquecksilber. Die mit Bellit angestellten Versuche ergaben folgendes: Bellit explodiert sowohl frei an der Luft als auch in verstopften Minen, als Pulver und in Form von komprimierten Patronen, vermittelst einer einfachen 0,5 g Knallquecksilber enthaltenden Kapsel.

Es kann zu Zerstörungsminen sowohl als auch frei an der Luft zu

Es kann zu Zerstörungsminen sowohl als auch frei an der Luft zu militärischen Feldarbeiten sowie zu Granatladungen Verwendung finden. Fabrikation, Behandlung, Transport und Aufbewahrung des Bellits sind ohne jede Gefahr, es ist unempfindlich gegen zufälligen Stofs, Reibung

und Feuer.

Die Wirkung des Bellits ist zwei- bis dreimal so groß als die des schwarzen Pulvers. (Journ. de Pharm. et de Chim. T. XX, 1889, p. 95.)

Gegen Sommersprossen wird folgende Lösung empfohlen:

 Ammon. chlorat.
 4,0

 Acid. hydrochloric.
 5,0

 Glycerin
 30,0

 Lac Virginis
 50,0

Morgens und abends mit einem Pinsel zu betupfen. (Bull. méd., durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XX, p. 96.)

Verbrennungswärme des Kohlenstoffs in seinen verschiedenen allotropischen Modifikationen: Diamant, Graphit und amorphe Kohle. Berthelot und Petit haben ihre Messungen der Verbrennungswärme des Kohlenstoffs nach den neuesten Methoden in der kalorimetrischen Bombe ausgeführt und erhielten dabei folgende Resultate:

(Ac. de sc. 108, 1144, 1889, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XX, 1889, p. 80.)

#### Behandlung von Hautjucken mit Salicylpräparaten, von Ch. Floy.

1. Gebrauch von stärke- oder kleiehaltigen Bädern.

2. Waschungen des Körpers mit Wasser von 40  $^{\rm o},$  dem 2 Efslöffel voll folgender Lösung zugesetzt sind:

Acid. carbolic. . . . . . . . . . 4,0 Acet. aromatic. . . . . . . . . . 200,0.

3. Einpudern mit einer Mischung von

oder:

Acid. salicyl. subtiliss. pulv. . . . 10,0 Amylum . . . . . . . . . . . . . . . . . 90,0.

(Gaz. hebd., durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XX, 1889, p. 95.)

L. Pigeon veröffentlicht eine Vorschrift zur Darstellung von wasserfreiem Platinchlorid. 1 g Platinschwamm und etwas weniger als 1 g Selen (Pt = 194,83 , Se $_2$  = 158,1) werden in einem dicken Glasrohr mit Arsenchlorid übergossen, Chlor eingeleitet und die Flüssigkeit niehem Ölbade allmählich zum Sieden erhitzt. Es tritt eine rasche Reaktion ein, das Selen verschwindet zuerst, dann das Platin und die zuerst strohgelbe Flüssigkeit nimmt eine orangegelbe Farbe an. Nach einer halben Stunde ist die Reaktion beendigt, man läßt die Flüssigkeit in einem Chlorstrome erkalten, schmilzt dann das Rohr zu und erwärmt es einige Stunden hindurch im Ölbade auf  $250\,^{\circ}$  C. Nach dem Erkalten scheiden sich orangegelbe Krystalle (bei einem Überschuß von Selen gemischt mit einigen farblosen Krystallen) einer Verbindung von Platinchlorid und Selenchlorür ab, die in heißem Arsenchlorid löslich ist. Die Krystalle werden abgesondert, bei  $100\,^{\circ}$  im Vakuum getrocknet, dann im Chlorstrome nach und nach auf eine Temperatur von  $360\,^{\circ}$  gebracht und mehrere Stunden hindurch auf dieser Temperatur erhalten. Bei ca.  $200\,^{\circ}$  sublimiert das Selenchlorür über, während das Platinchlorid zurückbleibt. Wird die Temperatur auf  $440\,^{\circ}$  gesteigert, dann wird das Platinchlorid zersetzt und fast ganz reines in Salzsäure unlösliches Platinchlorür gebildet.

Das so dargestellte Platinchlorid bildet ein braunes, hygroskopisches,

in Wasser ohne Rückstand lösliches Pulver.

Wird bei obigem Verfahren anstatt des Gemenges von Platinschwamm und Selen das durch direckte Vereinigung der Elemente gebildete PtSe<sub>2</sub> angewendet, so widersteht letzteres der Einwirkung des Chlors selbst bei

einer Temperatur von 300°.

Bei Anwendung von Platin allein wird nur ein Teil des Platins in Platinchlorid verwandelt. Platin allein (ohne Zusatz von Arsenchlorid) wird bei 360° von Chlor angegriffen, aber die Reaktion ist unvollständig. 100 Teile Platin nahmen nach vierstündiger Einwirkung nur 7,58 Teile Chlor auf anstatt 36,39, die zur Bildung von Platinchlorür, oder 72,79, die zur Bildung von Platinchlorid erforderlich gewesen wären. Auf Zusatz von HCl haltigem Wasser löste sich ein Teil der Masse auf,

während 84.79 des Metalls ungelöst blieben. Die orangegelbe Lösung enthielt Platinchlorid und Platinchlorür. (Ac. d. sc. 108, 1009, 1889, durch Jour, de Pharm et de Chim. T. XX, 1889, p. 82.)

Vereinigung von Kampfer mit Phenolen und gewissen Derivaten derselben, von M. Desesquelle. Wie mit Phenol und Naphtol liefert der Kampfer mit Phenolen überhaupt und Phenolderivaten flüssige Gemenge, so mit Resorcin, Thymol, Salol etc. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Verflüssigung jedoch nur bei einigen Phenolen und Phenol-Eine Mischung aus Kampfer und Hydrochinon bleibt bei gewöhnlicher Temperatur fest, wird aber das Gemenge auf 65° erwärmt, so tritt Schmelzung ein, während beide Körper für sich allein einen viel höheren Schmelzpunkt (1720 und 1770) aufweisen. Wie Hydrochinon verhalten sich auch Salicylsäure, Gerbsäure und Gallussäure.

Flüssige Gemenge geben mit Kampfer bei gewöhnlicher Temperatur folgende Körper, deren Schmelzpunkte zwischen 42 und 1230 liegen: Phenol (42°), Salol (43°), Thymol (45°), Naphtol (94°), Resorcin (119°), Pyrogallol (115°) und β-Naphtol (123°); während Salicylsäure (mit einem Schmelzpunkte von 155°), Hydrochinon (177°), Tannin (210°) und Gallussäure (220°) erst bei erhöhter Temperatur mit Kampfer flüssige Gemenge geben. Aber der Schmelzpunkt der gemischten Körper ist jeweils ein beträchtlich tieferer als derjenige beider Komponenten. (Rép. de Pharm.

No. 7, 1889, p. 289.)

Darstellung von chemisch reinem Wasserstoffsuperoxyd aus dem gewöhnlichen Wasserstoffsuperoxyd. Das Wasserstoffsuperoxyd des Handels enthält immer gewisse von der Fabrikationsmethode herrührende Verunreinigungen, wie Spuren von Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Aluminium, Calcium, Baryum, Magnesium, Eisen etc. Diese Verunreinigungen bedingen die leichte Zerzetzlichkeit des Wasserstoffsuperoxyds; zur besseren Haltbarkeit wird oft ein Säurezusatz gemacht, wodurch aber seine Verwendung zu gewissen Zwecken nicht mehr möglich ist.

Um aus dem Handelsprodukt ein reines Präparat zu erhalten, setzt man ersterem etwa 0,25 Proz. möglichst reine syrupförmige Phosphorsäure zu, die geringe Säuremenge wird dann vorsichtig mit Barytwasser neutralisiert, wobei natürlich ein Überschufs von letzterem vermieden werden muß. Die klare Flüssigkeit wird durch Dekantation abgesondert und mit einem Überschufs von Barytwasser ausgefällt. Der Niederschlag von Baryumsuperoxyd wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und dann in destilliertem Wasser suspendiert und tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zugefügt, bis schwach saure Reaktion eingetreten ist. Die überschüssige Säure wird durch sehr verdünntes Barytwasser entfernt, und nachdem sich das Baryumsulfat abgesetzt hat, wird schliefslich die klare Flüssigkeit abgezogen.

Das so bereitete reine Wasserstoffsuperoxyd zeichnet sich durch große Haltbarkeit aus. (Soc. chim. de Paris, durch Journ. de Pharm. et de Chim.

T. XX, 1889, p. 175.)

Als neue Darstellungsweise der Alkalinitrite empfiehlt G. A. Le Roy die Einwirkung von Baryumsulfid auf die Alkalinitrate. Das fein gepulverte Barymsulfid wird innigst mit dem Nitrat gemischt und unter beständigem Umrühren in einer eisernen Schale zur dunklen Rotglut erhitzt. Die resultierende Salzmasse wird mit Wasser aufgenommen und aus dem Filtrat das Nitrit durch Eindampfen gewonnen. Das auf dem Filter zurückgebliebene Baryumsulfat kann nach bekannten Methoden wieder in Baryumsulfid verwandelt werden.

Die Gegenwart großer Dosen von Baryumsulfat in dem zur Verwendung kommenden Baryumsulfid wirkt günstig auf den Verlauf der Reaktion ein, indem die allzu plötzliche Zersetzung des Alkalinitrats verhindert wird. (Ac. d. sc. 108, 1251, 1889, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XX, 1889, p. 177.)

Zusammensetzung des arsensauren Chinins. Champigny und Choay haben eine Reihe der im Handel vorkommenden und hauptsächlich zur Herstellung von Granules Verwendung findenden Chininarseniate untersucht und dabei eine sehr wechselnde Zusammensetzung konstatiert.

Sechs verschiedene Proben enthielten in 100 Teilen

|    | Chinin | Arsensaure | Wasser |
|----|--------|------------|--------|
| I  | 62,00  | 30,30      | 7,70   |
| II | 58,00  | 34,50      | 7,50   |
| Ш  | 61,80  | 35,70      | 2,50   |
| IV | 68,00  | 27,00      | 5,00   |
| V  | 66,00  | 24,10      | 9,90   |
| VI | 74,00  | 21,80      | 4,20.  |

Es schwankte somit der Gehalt an:

| Chinin     |  | zwischen | 58,00 | und | 74,00 | Proz. |
|------------|--|----------|-------|-----|-------|-------|
| Arsensäure |  |          | 21,80 |     |       | **    |
| Wasser     |  | **       | 2,50  | 22  | 9,90  | *7    |

Verfasser versuchten verschiedene Chininarseniate von konstanter Zusammensetzung darzustellen und erhielten schliefslich ein Chininarseniat mit einem immer konstant bleibenden Chiningehalt von 66 Proz. nach folgender Vorschrift:

1 Äquivalent Chinin, hydrochloricum und 1 Äquivalent Kaliumarseniat KH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>

werden jedes für sich in der nötigen Menge destilliertem Wasser aufgelöst, beide Lösungen gemischt und einige Minuten gekocht. Nach dem Erkalten wird abfiltriert, der Niederschlag ausgewaschen, an der Luft getrocknet und einmal aus siedendem verdünnten Alkohol umkrystallisiert. (Journ. de Pharm. et de Chim. T. XX, 1889, p. 99.)

Bestimmung der Salpetersäure mit Ferrosulfat von Bailhache. Als Apparat dient ein 250 ccm fassender, geeichter Kolben, der mit einem doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen werden kann. In der einen Öffnung des Pfropfens steckt eine 5 bis 6 cm lange, oben verjüngte Glasröhre, in der anderen ein fast bis auf den Boden des Kolbens gehendes, mit einem Hahne versehenes Trichterrohr, welches einerseits dazu dient, die auf Nitratgehalt zu prüfende Lösung einzuführen, andererseits die zu Anfang und gegen das Ende der Operation zuzusetzende Natriumbicarbonatlösung in regulierbarer Weise in den Apparat zu bringen. Die dabei frei werdende Kohlensäure vertreibt aus dem Ballon die Luft und schließlich die letzten Spuren des Stickoxydes. Die Erhitzung des Apparates geschieht in einem Sandbade und ist besonders darauf zu achten, daß die Entwickelung des Stickoxydgases nicht zu stürmisch wird. Der Ferrosulfatlösung wird, um eine Verflüchtigung von Eisen zu verhindern, eine ziemlich beträchtliche Menge Schwefelsäure zugesetzt. Zur Ausführung der Bestimmungen sind die folgenden Lösungen erforderlich:

 Eine Ferrosulfatlösung, die im Liter 100 g Ferrosulfat und 75 ccm Schwefelsäure enthält.

2. Eine Kaliumbichromatlösung, enthaltend 17,85 g reines und

trockenes Kaliumbichromat pro Liter.

 Natriumnitratlösung, 50 g des reinen und trockenen Salzes au 1000 ccm, in Wasser oder besser in mit Natriumbicarbonat gesättigtem Wasser gelöst. 4. Eine kalt gesättigte Auflösung von Natriumbicarbonat.

 Eine sehr verdünnte Lösung von Ferricyankalium, etwa 0,2 des Salzes auf 100 ccm Wasser.

Nach Austreibung des Stickoxydes wird das überschüssige Eisenoxydul mit der Kaliumbichromatlösung zurücktitriert; es läßt sich dann hieraus die Menge des von der Salpetersäure oxydierten Eisenoxyduls und daraus schließlich die Menge der Salpetersäure selbst berechnen. (Journ. de Pharm. et de Chim. T. XX, 1889, p. 107.)

A. Munts und V. Marcano berichten über den Nitratgehalt des Regens in Tropengegenden. Die Beobachtungen der Verfasser umfassen einen Zeitraum von zwei Jahren (1883 bis 1885) und erstrecken sich auf jeden während dieses Zeitraumes gefallenen Regen. Die gesammelten Regenmengen wurden teils einzeln, teils mehrere zusammen analysiert, im Jahre 1883 wurden 63, im Jahre 1884 58 solcher Regenanalysen ausgeführt, und zwar sämtliche in der unter dem 10,3° nördl. Br. und 922 m über dem Meere liegenden Versuchsstation Caracas (Venezuela).

Der Gehalt an Salpetersäure betrug durchschnittlich pro 11 Regen

vom Juli 1883 bis Juli 1884 . . . 2,45 mg " Jan. 1885 bis Dez. 1885 . . . 2,01 . im Durchschnitt somit . . . 2,23 "

In unserem Klima ist der Nitratgehalt des Regens ein bedeutend geringerer. Boussing ault fand auf der Station Liebfrauenberg (Elsafs) einen Durchschnittsgehalt von 0,18 mg pro Liter, während Laves und Gilbert für Rothamsted (England) einen solchen von 0,42 mg angeben. Die Regenhöhe ist in den Tropen im allgemeinen eine weit beträchtlichere als bei uns, sie erreicht eine Höhe bis zu 4 m. Angenommen, sie betrage nur 1 m, so beläuft sich die dem Boden durch den Regen in Form von Salpetersäure zugeführte Stickstoffmenge pro Hektar

in Caracas auf. . . . 5,782 kg im Elsaſs auf nur . . . 0,330 , und in England auf . . . 0,830 ,

Auf einer anderen Tropenstation (St. Denis) wurde sogar ein noch höherer Salpetersäuregehalt des Regens konstatiert; Raimbault fand daselbst während der Jahre 1886 und 1887 einen Durchschnittsgehalt von

2,67 mg Salpetersäure pro 1 l Regenmenge.

Während somit die Stickstoffmengen, die dem Boden durch den Regen zugeführt werden, in unserem Klima fast ganz außer Acht gelassen werden können, erreichen dieselben in den Tropengegenden eine ganz beträchtliche Höhe und entsprechen daselbst auf Natriumnitrat umgerechnet einem Quantum von ca. 50 kg pro Hektar Land. (Ac. d. sc. 108, 1062, 1889, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XX, 1889, p. 129.)

Bakteriologische Untersuchungen über die Desinfektion von Räumen durch Gase, besonders durch schweflige Säure, von H. Dübief und J. Brühl. Die Versuche der Verfasser erstreckten sich vorzugsweise auf die Einwirkung der schwefligen Säure auf Bakterienkulturen, auf Quantität und Qualität der in der Luft vorkommenden Bakterienkeime sowie auf die Bakterienkeime im trockenen Zustande.

Die Verfasser schließen aus ihren Versuchen folgendes:

1. Das Schwefligsäuregas übt auf die in der Luft anwesenden Keime eine erhebliche mikrobentötende Wirkung aus.

 Diese Wirkung tritt besonders in mit Wasserdampf gesättigten Räumen hervor und erstreckt sich hauptsächlich auf Bakterienkeime. 3. Das Schwetligsäuregas ist in reinem Zustande befähigt, bei genügender Einwirkungsdauer auch Bakterienkeime, die sich in trockenem Zustande befinden, zu zerstören. (Ac. d. sc. 108, 824, 1889, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XX, 1889, p. 142.)

Die verschiedenen Untersuchungsmethoden des Glycerins wurden von Hehnerdurchprobiert und einer Kritik unterzogen. Die Bestimmungen von Dichte, Siedepunkt, Gehalt an mineralischen Stoffen etc. liefern keine genügende Garantie für die Reinheit des Glycerins. Die vier gebräuchlichsten Glycerinbestimmungsmethoden, nach welchen Verfasser seine Versuche ausgeführt hat, sind:

1. direkte Bestimmung des Glycerins mit Hilfe von Ätheralkohol; 2. Umwandlung des Glycerins in seine Bleiverbindung mittels

Bleioxyd:

3. Oxydation des Glycerins mit Kaliumdichromat oder mit Kaliumpermanganat in alkalischer und in saurer Lösung, und

4. Umwandlung des Glycerins in Triacetin durch Essigsäure-

anhydrit.

Verfasser hat die Resultate seiner Analysen tabellarisch zusammengestellt und weist besonders auf die große Übereinstimmung der Resultate von zwei Methoden hin, nämlich der Bestimmungen mit Kalium-

dichromat und Essigsäureanhydrit.

Er empfiehlt die Anwendung dieser beiden Methoden, sowie die Bestimmung der mineralischen Stoffe als Asche mit Hilfe von Schwefelsäure. Die Asche fällt bei Zusatz von Schwefelsäure sehr weiß aus, was durch einfache Calcination nur sehr schwierig oder gar nicht zu erreichen ist. Das Gewicht der schwefelsauren Asche mit 0,8 multipliziert ergibt genau das Gewicht der durch einfache Calcination erzielten Aschenmenge. (Soc. chim. de Paris, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XX, 1889, p. 133.)

R. Williams empfiehlt, die im Handel vorkommenden Phenole und Phenolpulver, die einen sehr wechselnden Gehalt an Phenol und dessen Homologen aufweisen, nach einem einheitlichen Prüfungsmodus zu untersuchen. Verfasser schlägt die Bestimmung der Dichte, des Siedepunktes, sowie eine fraktionierte Destillation eines bestimmten Quantums des Phenols und Untersuchung der einzelnen Destillationsprodukte vor. Die Dichte der Handelsware schwankt zwischen 1,04 bis 1,05. Zur Bestimmung der neutralen Teeröle wird ein gewisses Quantum in einer graduierten Röhre mit dem doppelten Quantum 10 proz. Natronlauge geschüttelt, sind keine zugegen, so erfolgt eine klare Lösung; bei Gegenwart solcher bilden dieselben eine in der Lauge nicht lösliche Flüssigkeitsschicht, die gemessen werden kann. Der Wassergehalt der einzelnen Handelsarten ist ein sehr schwankender. Die Bestimmung desselben mit gesättigter Salzlösung ist sehr ungenau. Von anderer Seite wurde vorgeschlagen, eine Probe mit der dreifachen Menge Benzin zu schütteln, bei Abwesenheit von Wasser soll eine klare Lösung entstehen, aber selbst bei einem Gehalt von 4 Proz. Wasser erfolgt noch klare Lösung. Durch Destillation werden genauere Resultate erzielt; 50 ccm des Produktes werden destilliert, die zuerst übergehenden Mengen in einem graduierten Gefäße aufgefangen und deren Wassergehalt gemessen. Enthalten die Phenolpräparate Schwefelwasserstoff, so kann derselbe leicht als Schwefelblei bestimmt werden.

Die Phenolpulver sind im allgemeinen Gemenge von Phenol mit Kieselerde oder anderen gegen Carbolsäure unemptindlichen Körpern. Die Bestimmung des Phenolgehaltes geschieht im allgemeinen durch Destillation. Verfasser schlägt einen anderen Prüfungsmodus vor. Eine bestimmte Menge des Pulvers wird mit starkem Weingeist extrahiert, das Filtrat mit 10 proz. Natronlauge versetzt und sämtlicher Weingeist durch Erhitzen verjagt. Die zurückbleibende Flüssigkeitsmenge wird in einen engen graduierten Cylinder gebracht, mit Salzsäure versetzt, mit Salz gesättigt und das abgeschiedene Öl gemessen. (Soc. chim. de Paris, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XX, 1889, p. 136.)

Über eine eigentümliche Fortpflanzungsart des Mehlthaues berichtete Baillon in einer der letzten Sitzungen der Soc. Linéenne de Paris. Vor längerer Zeit glaubte Verfasser auf der Oberfläche des Rebholzes in den Ritzen der Rinde das "Überwinterungsei" des Mehlthaues beobachtet zu haben. Um Gewissheit hierüber zu erhalten, stellte er in seinem Laboratorium folgenden Versuch an: Zu Beginn der Ruhezeit der Weinreben (Ende 1887) pflanzte er zwei blattlose Rebhölzer aus einem infizierten Grundstücke in mit Kies gefüllte Töpfe. Dieselben erhielten bis zum Beginn ihrer Vegetation im Frühjahr 1888 fast gar kein Wasser, sie entwickelten ihre Blätter früher als im Freien und dieselben zeigten nach Verlauf von drei Monaten auch nicht die geringste Spur einer Veränderung. Aber gegen Ende des Sommers verlor ihre Oberfläche allmählich ihre lebhaft grüne Farbe und nahm ein mattes, schwach filziges, weißliches Aussehen an. Im Monat Juli erreichten die Flecken ihr Maximum, und unter dem Mikroskop waren reichliche Büschel von Peronospora mit allen Stufen der Sporenbildung und allen charakteristischen Befruchtungserscheinungen zu erkennen. Da die Fenster des Laboratoriums während des Sommers häufig geöffnet wurden, so könnten die Sporen möglicher-weise durch die Luft eingeführt worden sein, allein in der ganzen Umgebung des Laboratoriums und sehr wahrscheinlich auch in den umliegenden Vierteln von Paris gab es keinen einzigen mit Mehlthau behafteten Weinstock. Es ist daher mit aller Wahrscheinlichkeit die Ansicht berechtigt, dass der Keim der Krankheit in der Rinde des Rebholzes lag und von da auf die Blätter überging. (Rer. scient., durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XX, 1889, p. 143.)

Über den Sitz der Alkaloide in Papaver somniferum berichtet Clautriau. Bekanntlich sind in den Giftpflanzen die giftig wirkenden Stoffe sehr ungleichmäßig auf die einzelnen Pflanzenorgane verteilt, den jungen Pflanzen fehlen sie oft gänzlich; bei Papaver somniferum ist letzteres auch zutreffend. Pflanzen von nur einigen Centimetern Höhe geben keine Morphinreaktionen. Erreicht die Pflanze aber eine Höhe von 12 bis 15 cm. so enthält der Milchsaft der Pflanze schon beträchtliche Spuren Morphin. während die vegetativen Teile der Pflanze noch kein Morphin enthalten. Die größte Menge von Morphin findet sich nach beendigtem Wachstum, wenn sich die Eiweiß- und Fettstoffe in den Samen aufspeichern. Überall wo sich Milchsaft findet, findet man auch Morphin, Mekonsäure, wahrscheinlich auch Narkotin, Papaverin und Codein. Die Anwesenheit von Thebaïn ist zweifelhaft. Diese Alkaloide finden sich jedoch nicht aus-schliefslich im Milchsaft, sie finden sich in den Epidermiszellen, in den kleinen, dickwandigen Epidermiszellen der Kapsein, in den Oberhautzellen der Blattstiele und Blätter, jedoch in geringerer Menge, in den Zellen der Narben, sowie in den Haaren der Blütenstiele; dagegen fehlen sie in den Epidermiszellen der Wurzel. In den Samen scheint keines der Alkaloide sich vorzufinden. Am längsten erhalten sich die Alkaloide nach der Reife in den Epidermiszellen der Kapseln. (Rev. scient., durch Journ, de Pharm, et de Chim, T. XX No. 4, 1889, p. 161.)

Vergiftung durch Schlangenbis und erfolgreiche Behandlung durch hohe Dosen von Kaliumpermanganat. Dr. Zef, Meirelles wurde zu einem starken 55 jährigen Pflanzer gerufen, welcher am Knöchel des linken Fusses von einer Jaracacaschlange gebissen worden war: oberhalb der Wundstelle war sofort ein Aderlassverband angelegt worden. Etwa zwei Stunden nach dem Bisse machte Meirelles in die vier durch die Zähne des Tieres hervorgebrachten Hautöffnungen Einspritzungen einer 1 proz. Kaliumpermanganatlösung (jeweils eine Pravaz'sche Spritze voll) und legte auf die Wunde eine mit derselben Lösung getränkte Verbandwatte. Abends 9 Uhr, d. h. sieben Stunden nach dem Bisse, eiligst gerufen, konstatierte er heftige Erregung, heftige Schmerzen im Unterleib, besonders im Magen, einen reichlichen mit Blut vermischten Auswurf und blutigen Urin. Die Atmung war ängstlich, der Puls beschleunigt, der Patient klagte über Ohrensausen, heftige, in Pausen von 5 bis 10 Minuten aufretende und etwa 15 bis 20 Minuten anhaltende Leibschmerzen. Nach zwei weiteren Einspritzungen um  $10^{1}/_{2}$  Uhr traten Schwindel und Hallucinationen auf und erfolgte Erbrechen. Auf eine vierte Injektion folgte große Schwäche und der Fall schien nun aussichtslos. Nichtsdestoweniger wurden nach einander noch drei Injektionen gemacht, zuletzt nur noch eine halbe Spritze voll, und um  $2^{1}/_{2}$  Uhr verließ Meirelles den nun ruhig schlafenden Patienten. Nach Verlauf einer Woche war der Patient wieder vollständig hergestellt.

Verfasser betrachtet somit das Kaliumpermanganat als ein heroisches Mittel gegen giftige Schlangenbisse, jedoch muß dasselbe wie bei obigem Falle unverzagt und in großen Dosen, quasi bis zur Sättigung, angewandt werden. (Un. méd. de Rio de Jan. et Lyon méd., durch Journ. de Pharm.

et de Chim. T. XX, 1889, p. 162.)

Carrey und Collas berichten über Vergiftungen von Tieren durch die Samen von Melilotus offic. Carrey, Tierarzt in Alise-Sainte-Reine (Côte-d'Or) konstatierte den Tod dreier Pferde, die ein gewisses Quantum dieser Samen einige Tage hindurch genossen hatten. Tierarzt Collas in Semur (Côte-d'Or) konnte das Gleiche bei zehn Schafen beobachten, dieselben gehörten zu einer Herde, welche Bohnenstroh und Wiesenheu erhalten hatten, welches eine beträchtliche Menge von Melilotusschoten enthielt. Nach dem Tode der zehn Tiere wurde obiges Futter beseitigt und damit hörte die Sterblichkeit auf. Die fraglichen Tiere waren sehr rasch erlegen, sie wurden morgens tot aufgefunden, ohne daß man vorher eine Krankheit bei ihnen bemerken konnte. Sollten obige Vergiftungen wirklich durch die Samen von Melilotus verursacht worden sein, so wäre diese Pflanze aus der Zahl der Futterpflanzen zu streichen. (Rép. de pharm., durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XX, 1889, p. 163.) J. Sch.

### C. Bücherschau.

Untersuchungen über die Wirkung der Sandfilter des städtischen Wasserwerks in Zürich, von A. Bertschinger. Separatabdruck aus der Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich, 1889,

34. Jahrg., II. Heft.

Verfasser gibt in vorliegender Arbeit eine Beschreibung der Züricher Wasserwerke, sowie eine recht genaue und umfangreiche Übersicht der chemischen und bakteriologischen Kontrolle des Brauchwassers. Dieses Brauchwasser wird durch Reinigen des Seewassers gewonnen. Ca. 200 m vom Uferrande wird das Wasser des Züricher Sees durch eine besondere Fassung von gröberem Unrat gereinigt, durch eiserne Leitungsröhren

in die Sandfilter geleitet, welche auf dem Trocknen angelegt sind. Diese Sandfilter bestehen aus Kammern mit einer Unterlage von zwei Lagen Backsteinen und dem Filter aus 5 bis 15 cm grobem Kies, 10 cm feinerem Kies, 15 cm grobem Sand und 80 cm feinem Sand. Von fünf Kammern sind drei überwölbt, die zwei anderen ungedeckt. Alle fünf Kammern sind gleich groß mit je 672 qm Filterfläche. Durch Abheben der oberen Filterfläche in einer Dicke von 5 bis 10 cm werden die Filter gereinigt, und es zeigte sich, daß die Schlammstärke selten mehr als einige Millimeter betrug.

Die Wirkung der Sandfilter auf die Zusammensetzung des Wassers ist interessant, sowohl in chemischer als bakteriologischer Beziehung.

| Die Analyse ergab    | Organ. Substanz | $\mathrm{NH_3}$ | Albumin-Ammoniak | Bakterien-<br>kolonien |
|----------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------------|
| Seewasser            | . 23,3          | 0,011           | 0,042            | 178                    |
| Brauchwasser aus dem | 1               | ,               | ,                |                        |
| Leitungsnetz         | . 19,9          | 0,005           | 0,029            | - 30                   |
| 1887:                |                 |                 |                  |                        |
| Seewasser            |                 | 0,013           | 0,050            | 226                    |
| Brauchwasser         | . 18,0          | 0,006           | 0,033            | 38                     |
| 1888:                |                 |                 |                  |                        |
| Seewasser            | . 18,8          | 0,009           | 0,039            | 188                    |
| Brauchwasser         | 15,6            | 0,004           | 0,024            | 35                     |

Daraus ergibt sich eine sehr bedeutende chemische Wirkung der Sandfiltration auf das chemische Verhalten der Wasser im Sinne einer Reinigung. Die Zahl der Bakterienkolonien, welche in flachen Glaskölbehen bestimmt wurde und worüber das Nähere im Original nachgelesen werden muß, nimmt bedeutend ab, wenn man das Wasser direkt aus dem Filter untersucht. Im Leitungsnetz haben sich die Kolonien schon wieder vermehrt, was ja nicht zu verwundern ist, da jedes stehende Wasser mehr entwickelungsfähige Keime enthält, als dasselbe Wasser direkt aus der Quelle oder Brunnen, und es ist auch bekannt, daß sich diese Keime nach einigen Tagen ins Unendliche vermehrt haben. Verfasser sagt, daß das Wasser bei normalem Gang der Filtration im Anfang keimfrei ist, jedoch im späteren Lauf wieder eine kleine Zahl von Keimen aufnimmt.

In der Wirkung der offenen und überdeckten Filter liefs sich weder ein chemischer noch bakteriologischer Unterschied wahrnehmen. Beide Arten von Filtern halten die im unfiltrierten Wasser vorhandenen Spalt-

pilze in gleicher Weise zurück.

Die Filtrationsgeschwindigkeit ist ohne Einfluss auf die Wirkung der

Filtration in der Wasserreinigung.

Es wurde mit einer Geschwindigkeit von über 3 m pro die filtriert, eine Geschwindigkeit, welche in Berlin als zulässiges Maximum bezeichnet wird.

Die kleine Abhandlung ist somit recht interessant und sei allen denen empfohlen, welche sich mit der Wasserversorgung und -Reinigung näher zu beschäftigen haben.

Marpmann.

Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie etc., von Dr. Behrens.

(Braunschweig, bei H. Bruhn.)

Von dieser schon wiederholt empfohlenen Zeitschrift liegt Heft 2 des Band VI vor. Der Inhalt schließt sich dem seither gebrachten würdig an. Der Preis der Zeitschrift beträgt 20 Mk. jährlich.

Marpmann. Zum Zwecke der Beseitigung der Mifsstände, welche sich aus der Benutzung verschiedener Regeln und Vorschriften für die nicht in dem amtlichen Arzeneibuch enthaltenen, aber gleichwohl thatsächlich gebrauchten Arzeneimittel in den einzelnen deutschen Apotheken mit Nothwendigkeit ergeben, hat sich der Vorstand des Deutschen Apotheker-Vereins entschlossen, ein

### Ergänzungsbuch (Supplement) zur nächsten Pharmakopöe

herauszugeben und setzt dabei voraus, daß dasselbe schon im Interesse der gleichen Beschaffenheit aller Arzeneimittel in sämtlichen deutschen Apotheken ganz allgemeine Benutzung finden werde. Dieses Werk wird im Selbstverlage unseres Vereins erscheinen und von dessen Pharmakopöe-Kommission unter Leitung von Herrn Dr. Vulpius bearbeitet werden, welch letzterer sich zur Übernahme dieser Arbeit und des damit verbundenen Vorsitzes der Pharmakopöe-Kommission lediglich deshalb hat bereit finden lassen, weil unser Vereinsvorstand beschlossen hat, den gesamten Reinertrag dieses Buches den Hinterbliebenen des um Pharmakopöe - Kommission so verdienten Schlickum zuzuwenden. Es hat dieses Vorgehen unseres Vereins weder etwas Befremdendes, noch bietet es etwas Neues. Die American Pharmaceutical Association hat mit der Schaffung des "National Formulary of unofficinal preparations" ein Gleiches gethan und auch in Frankreich steht man auf dem Punkte, dem gegebenen Beispiel zu folgen. Man hat eben allerwärts erkannt, dass einheitliche Behandlung dieser Angelegenheit not thut und dass das Nebeneinanderbestehen verschiedenartiger Supplemente zur Pharmakopöe in einem und demselben Lande von Übel ist. Nur ein gewissermaßen officiöses, von einer großen Korporation ausgehendes und von ihr zur Annahme und allseitigen Beachtung empfohlenes Werk vermag da Abhilfe zu schaffen. Voraussichtlich wird unser Vereinssupplement siah keineswegs auf galenische Präparate beschränken, sondern auch Vegetabilien und Chemikalien, unter letzteren besonders auch die neueren Mittel, berücksichtigen. Was dieses Buch den Kollegen aber besonders sympathisch machen und zu seiner raschen Anschaffung in allen Apotheken führen wird, das ist der oben erwähnte humane Zweck, zu welchem der Reingewinn dieser Unternehmung verwendet werden soll. Wir bitten deshalb auf das in Aussicht genommene Werk,

Wir bitten deshalb auf das in Aussicht genommene Werk, welches wohl in keiner deutschen Apotheke entbehrt werden kann, uns Bestellungen baldgefälligst zugehen zu lassen, damit

die Höhe der Auflage festgesetzt werden kann.

Das Buch wird in gebundenem Zustande geliefert werden und voraussichtlich den Preis von Mk. 6,— nicht überschreiten.

Berlin SW. 12, Zimmerstr. 3/4.

Der geschäftsführende Ausschufs

des

Vorstandes des Deutschen Apotheker-Vereins.

Im Auftrage: Greiss.

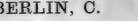
121

### Warmbrunn, Quilitz & Co.



40. Rosenthalerstrasse 40.

BERLIN, C.





· Neu! -

BERLIN. C.

Gährungs-Saccharometer nach Einhorn, zur Bestimmung des Zuckers

Geaichte Gewichts - Alkoholometer nach der neuen Verordnung. Normal-Saccharometer zur Bestimmung des Quotienten in Syrup u. Melasse.

Normal-Thermometer in Sätzen, von 0-100<sup>1</sup>/<sub>2</sub>, 100-200<sup>1</sup>/<sub>2</sub>, 200-300<sup>1</sup>/<sub>2</sub>, jedes Instrument mit Eispunkt versehen und von der Physikal. techn. Reichsanstalt geprüft und gestempelt.

#### Einwickelpapiere,

eleg. Farben. 5 Ko. frei de 5. Oberwesel a. Rh. Fr. Reusch. Rhein- und Moselweine, eigenes Wachstum.

Extr. Filicis Ph. G. II. Frisch bereitet. Dr. Weppen & Lüders,

### Wo herrscht Kenchhusten?

Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert Dr. Schmidt-Achert. Apotheker in Edenkoben.



# ARCHIV DER PHARMACIE.

### Zeitschrift des Deutschen Apotheker

XVI. Jahrgang, Bd. 227, Hft. 21. (3. Reihe, Bd.

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Gr Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichart

| Inna   | a.r. t.   |
|--|---|
| A. Originalm   | itteilungen. Seite  |
| Th. Poleck and K*Thümmel, Vigleiter des Athylather                                   |   |
| B. Monat   | sbericht.   |
| Soite **   | Seite   |
| O. Lerch u. C. Schärger,<br>D. Greitherr, G. Vulpius,<br>Reaktionen des Cocaïns. 994 | Dr. J. Geppert, Über das<br>Wesen der Blausäurevergift. 1001<br>Dr. S. Rabow, Über Hyoscin 1002 |
|  | Haarwasser 1002   |
| G. Vulpius, Zur Prüfung der<br>offizinellen Chemikalien auf<br>Eisengehalt           | Dr. Hammerschlag, Migränepulver 1002  |
| H.Beckurts, Alkaloidbestim   | Dr. M. Kaiser, Ein neues  |
| mungen in chlorophyllhal-<br>tigen Extrakten 996                                     | Bandwurmittel 1003<br>Dr. Tripold, Über die thera-  |
| H. Beckurts, Zur Prüfung<br>des Ferrum reductum 997                                  | peutische Wirkung des<br>Phenacetins und Thallins 1003  |
| G. Vulpius, Hydrargyrum  | A. Holste, Das Aluminium  |
| oleïnicum  | acetico-tartaricum 1003   |
| E. Dieterich, Zur Prüfung  | F. Greene, Ammonium chlo-   |
| des Opiums 997   | ratum gegen Neuralgie 1003  |
| G. Roch, Salicylsulfonsäure  | Dr. Ugolino Mosso und Dr.   |
| als Eiweißsreagens 998   | Alippio Rondolli, Ein-  |
| S. Radlauer, Somnal 998<br>H. Beckurts, Über Spiritus                                | atmung auf 200° erhitzter<br>Luft mittels des von Dr.   |
| Formicarum 999   | Weigert zur Heilung der   |
| E. Hirschsohn, Zum Nach-   | Phthisis konstruierten Appa-  |
| weis des gewöhnlichen Ter-   | rates   |
| pentins im Lärchenterpentin 999  | S. Jaroschewskji, Über die  |
| van Romunde, Chinapflan-   | Behandlung d. Alkoholismus  |
| zung in Java 1000  | mit Strychnin   |
| Verwechselung von Athyl-   | H.Trimbleu.H.Schroeter,   |
| bromid mit Athylenbromid . 1000  | Wintergrünöl und Birkenöl 1004  |

| TAT T  | Seite  |  | Seite |
|--|--------|--|-------|
| Warmb P. J.  |        | Bericht über die achte Ver-                                    |       |
| der der  |        | sammlung der freien Ver-                                       |       |
| WARNERUNN, QUILIZE 4 Cranktidti-   |        | einigung bayer. Vertreter d. angew. Chemie. Herausgegeb.       |       |
| and the second s |        | im Auftrage d. geschäftsführ.                                  |       |
| The state of the s | 1006   | Ausschusses v. Dr. Hilger,                                     |       |
| BERLIN, C.   |        | Dr. R. Kayser, Dr. E. List                                     | 4000  |
| Gährungs - Saccha Drogisten.   |        | und Th. Weigle   | 1008  |
| im Harn. Fischer Geaichte Gewich' Fischer  | 1008   | Untersuchungen üb. d.Wirkung<br>d. Sandfilter d. städt.Wasser- |       |
| Normal Sachananartarium  |        | werks in Zürich. Von Alfr.                                     |       |
| Horman-Saccharde per torrum.   |        |  |       |
| Heimal-Thermovon Dr. Emil  | 1000 1 | Bertschinger, Stadt-<br>chemiker von Zürich                    | 1000  |
| Jacodes Ins  | 1000   | chemiker von Zurich  | 1000  |

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2-3 Bogen, 24 Hefte bilden einen Band. - Ladenpreis für den Jahrgang 18 M.

### Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des "Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 18.

Soeben erschien:

[25]

### Elemente der forensisch-chemischen Analyse.

Zum Gebrauch bei dem praktischen und theoretischen Unterrichte der Studierenden der Pharmacie u. Chemie und als kurzes Nachschlagebuch.

#### Von Dr. Joseph Klein,

Privat-Dozent und Lehrer der pharm. und analyt. Chemie an der technischen Hochschule zn Darmstadt.

80. Mit 9 Holzschnitten. Gebunden d. 2,-

### Bach & Riedel,

BERLIN S., Alexandrinenstr. 57.

### Emailleschmelzerei u. Schriftmalerei.

FABRIK und LAGER

pharmaceut., chemischer, physikalischer Apparate, Geräthschaften u. Gefässe.

### Vollständige Einrichtungen für Apotheken u. Laboratorien.

Ergänzung einzelner Standgefässe nach Muster.

Medicinglas in sauberer Arbeit.

Reelle Bedienung. - Solide Preise.

### ARCHIV DER PHARMACIE.

27. Band, 21. Heft.

### A. Originalmitteilungen.

## Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.

### Vinylalkohol, ein ständiger Begleiter des Äthyläthers.

Von Th. Poleck und K. Thümmel.

der Untersuchung der Quecksilberoxychloride, welche K. Thümmel im hiesigen pharmaceutischen Institut ausgeführt hatte, 1 versuchten wir das Quecksilbermonoxychlorid in seiner Kalium- oder Natriumbicarbonatlösung durch Schütteln mit Äther vom etwa überschüssigen Quecksilberchlorid zu befreien. Dies gelang jedoch nicht. da nach 10 bis 12 Minuten die klare Flüssigkeit sich trübte und dann weiterhin einen weißen, amorphen Niederschlag absetzte. Durch erneutes Schütteln mit erneuten Mengen Äther konnte schließlich die ganze Menge des Quecksilbers bis auf gelöst bleibende Spuren in den Niederschlag übergeführt werden. Es stellte sich nun bald heraus, dass nicht bloss dieser eine, aus einer Breslauer Drogenhandlung bezogene und aus Süddeutschland stammende Äthyläther diese eigentümliche Reaktion mit dem in der Kaliumbicarbonatlösung gelösten Quecksilberoxychlorid zeigte, sondern dass Äther aus den verschiedensten Bezugsquellen, selbst auch jener aus reinem Äthylalkohol und reiner Schwefelsäure im Laboratorium des Instituts wiederholt dargestellte Äther dasselbe auffallende Verhalten besafs.

Wir haben dieses Verhalten des Äthers weiter studiert und versucht, den diese Reaktion veranlassenden Körper aus dem Äther zu isolieren und seine chemische Natur festzustellen. Wir haben uns bereits auf der Naturforscherversammlung zu Berlin in der Sektion

Archiv d. Pharm. 1885, p. 918.

für Pharmacie<sup>1</sup> über die wahrscheinliche Zusammensetzung des weißen Niederschlags ausgesprochen und dafür eine Formel aufgestellt, welche wir gegenwärtig lediglich bestätigen können, obwohl es uns erst später gelungen ist, den betreffenden Begleiter des Äthers abzuscheiden und seine chemische Natur festzustellen.

Diese Reaktion des Äthers ist früher noch nicht beobachtet worden, doch liegen seit dem Jahre 1885 eine ganze Reihe von Beobachtungen über Verunreinigungen des Äthyläthers vor, von denen eine Anzahl auf Eigenschaften sich beziehen, die auch von uns in allen Fällen beobachtet wurden, in welchen der in Rede stehende weiße Niederschlag aus dem Äther erhalten werden konnte.

Warden² beobachtete, daß Äther aus Jodkalium Jod ausschied, was nach ihm von einem Gehalt von Aldehyd herrühre. Diese Beobachtung verwertet die englische Pharmakopöe zur Prüfung des Äthers. Beim Schütteln desselben mit dem vierten Teil seines Gewichts einer Jodkaliumlösung und etwas Stärkekleister darf keine Blaufärbung eintreten. Dunstan und Dumont³ bestreiten jedoch, daß ein Aldehydgehalt die Ursache dieser Jodabscheidung sein könne, weil der Aldehyd diese Eigenschaft nicht besitze, was durch alle späteren Beobachtungen lediglich bestätigt wird. Dagegen führen sie diese Jodausscheidung auf einen Gehalt des Athers an Wasserstoffsuperoxyd zurück.

Boerrigter<sup>4</sup>, und schon früher Räppers, hatte bereits im Jahre 1885 dieselbe Ansicht ausgesprochen und gleichzeitig die Beobachtung von Warden bestätigt, daß ein solcher Wasserstoffsuperoxyd enthaltender Äther durch Kalilauge gelb gefärbt werde. Auf
diese Weise könne Aldehyd neben Wasserstoffsuperoxyd vorhanden
sein. Durch festes Kaliumhydroxyd könne der Äther von beiden Substanzen am besten befreit werden, eine Ansicht und Methode, welche
Vulpius und B. Fischer<sup>4</sup> auf der Naturforscherversammlung in
Wiesbaden ebenfalls vertraten.

Die Enstehung von Wasserstoffsuperoxyd wird vorwiegend auf den Einfluß von Licht und Luft auf den Äther zurückgeführt. Es ist nicht ohne Interesse, wenn Dr. Paul<sup>5</sup> beobachtete, daß gerade die teuersten

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Pharm. Centralh. 1886, p. 508.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Pharm. Journ. and Transact. 1885, p. 521.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Pharm. Journ. and Transact. 1887, p. 841.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Archiv d. Pharm. 1885, p. 532.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Pharm. Zeit. 1887, p. 236.

und am sorgfältigsten rektifizierten Äthersorten am meisten gegen Jodkalium reagierten.

Die private deutsche Pharmakopöe-Kommission¹ verlangt daher, daß Äther vor Licht geschützt aufbewahrt werde, weil er sonst Jod aus Jodkalium ausscheide und Kalilauge gelb färbe.

Schär² bespricht in einer ausführlichen Arbeit diese Verhältnisse und berichtet, daß Äther, der zur Extraktion von Koprah (Preßrückstände der Palmkerne) benutzt worden war, beim Abdunsten in einer Platinschale heftig explodierte. Schär behauptet, gestützt auf die Angaben von Babo und Schönbein, daß diese Explosion einem Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd zugeschrieben werden müsse und begründet seine Ansicht durch die Reaktionen des betreffenden Äthers. Dieser gab die intensive blaue Chromsäurereaktion, er entfärbte Kaliumpermanganat unter Sauerstoffentwickelung, er färbte Guajaktinktur nach Zusatz von Malzauszug, Ferrosulfat blau, er färbte Kaliumhydroxyd hochgelb. Schär schätzt den Wasserstoffsuperoxydgehalt dieses Äthers auf 5 bis 10 Proz. und vermutet in demselben auch Äthylperoxyd, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>O<sub>3</sub>.

Diese letztere Vermutung spricht Picard³ in einem anderen Falle aus.

B. Fischer<sup>4</sup> hat schliefslich das Verhalten einiger Ätherproben gegen Kaliumhydroxyd, Jodkalium, Kaliumpermanganat, Quecksilberoxychloridlösung etc. zusammengestellt, um Kriterien für die Prüfung des Äthers zu arzeneilichen Zwecken zu gewinnen, wobei er namentlich auch das Verhalten dieser Ätherproben gegen Jodoform berücksichtigte.

Wir können die vorstehenden Beobachtungen im großen und ganzen bestätigen, müßen aber hinzufügen, daß jeder Äther, welcher Jod ausschied und Kaliumhydroxyd färbte, diese Eigenschaften nach der Behandlung mit Queksilbermonoxychlorid in Kaliumbicarbonatlösung verlor, daß aber dieses letztere Reagens auch bisweilen da wirksam war, wenn der betreffende Äther Jod aus Jodkalium nicht abschied.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Archiv d. Pharm. 1887, p. 656.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Archiv d. Pharm. 1887, p. 623.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Chem. Centralbl. 1889, p. 418.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Pharm. Zeit. 1888, p. 265.

### Darstellung und Eigenschaften des weißen Quecksilberniederschlages aus dem Äther.

Die erste Beobachtung dieser Reaktion wurde, wie erwähnt, bei einem aus Süddeutschland stammenden Äther gemacht. Es stellte sich aber bald heraus, daß jeder Äther des Handels mehr oder weniger dasselbe Verhalten zeigte. Wir haben Äther der verschiedensten Bezugsquellen unter Händen gehabt, reinen, den Anforderungen der Pharmakopöe entsprechenden Rohäther, sowie wiederholt ein im eigenen Laboratorium aus den reinsten Materialien und mit der größten Sorgfalt dargestelltes Produkt, welches in den verschiedenen Zeitabschnitten seiner Darstellung zwischen 130 bis 140° und 140 bis 150° in derselben Weise wie die Handelsware auf die Quecksilberlösung reagierte. Wir können daher den betreffenden Körper nicht als eine Verunreinigung des Äthers, sondern müssen ihn als seinen ständigen Begleiter ansehen.

Wenn man ein klares Gemisch von 4, 5 Volumen einer gesättigten Lösung von Kaliumbicarbonat und einem Volumen gesättigter Quecksilberchloridlösung, also eine alkalische Lösung von Quecksilbermonoxychlorid — wir wollen diese Mischung im folgenden der Kürze wegen mit Quecksilberlösung bezeichnen — mit Äther schüttelt, so fängt die Mischung nach 10 bis 20 Minuten an sich zu trüben und scheidet dann in ihrem wässerigen Teil einen weißen, amorphen Niederschlag ab, welcher nach dem Trocknen ein leichtes, schwach gelblich-weißes, wie geschlämmtes Queksilberchlorür aussehendes Pulver darstellt. Setzt man wiederholt neue Mengen Äther zur Quecksilberlösung, so geht allmählich alles Quecksilber in den Niederschlag, es bleiben nur Spuren in Lösung, während andererseits dem Äther der betreffende Körper vollständig entzogen werden kann. Wird die Ätherschicht abgehoben und rektifiziert, so fällt das Destillat nicht mehr die Queksilberlösung.

Die Ausbeute an diesem Niederschlage war sehr ungleich, sie schwankte zwischen 0,89 Proz. und 6,64 Proz. Wir haben, um die notwendige Menge für unsere Versuche zu gewinnen, nach und nach wohl gegen 200 kg Äther ausgeschüttelt.

Der zu den Versuchen benutzte Äther war meist neutral, er schied in den meisten Fällen Jod aus Jodkaliumlösung ab und bräunte Kalilauge, auch Sodalösung wurde nach einigen Tagen gebräunt. Nach dem Schütteln mit Queksilberlösung hatte er diese Eigenschaft vollständig

verloren. In dem Äther, welcher Kaliumhydroxyd stark bräunte, konnte weder durch ammoniakalische Silberlösung ein Silberspiegel, noch durch trockenes Ammoniakgas Aldehydammoniak erhalten werden. Auch scheidet Aldehyd weder Jod aus Jodkalium ab, noch gibt es mit Quecksilberlösung den weißen Niederschlag, wie wir uns durch zahlreiche Versuche überzeugt haben. Dagegen gab in vielen Fällen durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung Rötung, eine Reaktion, welche, wie bekannt, den Aldehyden nicht allein angehört.

Nur einmal fand sich in einem aus der chemischen Fabrik auf Aktien in Berlin, vormals Schering, bezogenen Rohäther und in dem damit geschüttelten Wasser Aldehyd, welcher durch die Reduktion ammoniakalischer Silberlösung nachgewiesen werden konnte.<sup>1</sup>

Durch zahlreiche Versuche wurde festgestellt, daß der auf Quecksilberlösung reagirende Körper dem Äther entzogen werden konnte:

- 1. durch die in Rede stehende Quecksilberlösung, während Quecksilberchlorid als solches den weißen Niederschlag nicht gibt;
- durch Behandeln mit Kalilauge oder durch festes Kaliumhydroxyd;
- 3. durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser;
- 4. durch Behandeln des Äthers mit Brom;
- 5. durch Destillation mit Phenylhydrazin, wobei im Rückstande sich eine feste krystallisierte Verbindung bildet. Bei 500 gr Äther genügte der Zusatz von 17 Tropfen Phenylhydrazin, um ein Destillat zu erzielen, welches sich gegen Quecksilberlösung und Kalilauge völlig indifferent verhielt.

Die Versuche und Methoden zur Isolierung dieses Körpers aus dem Äther wurden wesentlich bestimmt durch die Kenntnis der Zusammensetzung und des chemischen Verhaltens seiner Quecksilberverbindung, welche nun zunächst klargelegt werden muß.

Der nach der besprochenen Darstellungsweise erhaltene Quecksilberniederschlag war nach dem Auswaschen und Trocknen ein weißes, amorphes Pulver, welches an der Luft etwas Wasser aufnimmt, bis

Wir nehmen hier Veranlassung, der Direktion der Fabrik unseren verbindlichsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung unserer Arbeit durch Fraktionierung großer Mengen von Äther und Ausschütteln derselben mit Wasser.

100° erhitzt gelb, beim Erkalten wieder weiß wird. Im Glasrohr stärker erhitzt, bläht es sich bei 170° wie Rhodanquecksilber auf sein acht- bis zehnfaches Volumen auf zu einer grauen, lockeren Masse unter Entwickelung eines geruchlosen, mit schwach blauer Flamme brennenden Gases, wahrscheinlich Kohlenoxyd. Stärker erhitzt sublimiert metallisches Quecksilber und Quecksilberchlorür unter Zurücklassung von Kohle.

Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, löst sich der Niederschlag vor dem Trocknen besonders leicht in Salzsäure, Salpetersäure und Cyanwasserstoff, nach dem Trocknen jedoch schwer und zwar vollständig nur beim Kochen. In konzentrierter Schwefelsäure ist er selbst beim Kochen unlöslich. Der Niederschlag hält übrigens hartnäckig kleine Mengen Chlorkalium zurück, auch wenn das Auswaschen so lange fortgesetzt wurde, bis Chlor in dem Waschwasser nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

Gegen Kaliumhydroxyd verhielt sich das weiße Pulver eigentümlich. Beim Eintauchen von festem Ätzkali in mit Wasser aufgeschlämmtes weißes Pulver wird zuerst eine Gelbfärbung beobachtet, dann tritt eine graue Farbe auf und durch Abschlämmen läßt sich ein schweres dunkelgrünes Pulver gewinnen, über welchem sich ein rein graues Pulver ablagert, welches bei dem Trocknen metallisches Quecksilber abscheidet.

Wird dagegen das weiße Pulver mit Kalilauge anhaltend gekocht, so bildet sich ein mehr oder weniger dunkel graugrüner Niederschlag, welcher in Kalilauge vollständig unlöslich ist, während aus dem kalischen Filtrat durch Salpetersäure ein voluminöser, weißer Niederschlag in relativ geringerer Menge gefällt wurde. Es entstehen ca. 67 Proz. des graugrünen Pulvers, welches völlig chlorfrei ist und beim Kochen mit konzentrierter Essigsäure bis auf eine geringe Menge metallischen Quecksilbers vollständig gelöst wird.

Als der eine von uns (Thümmel) ca. 0,1 g desselben in eine trockene Röhre brachte, um sein Verhalten in der Wärme zu beobachten, und dasselbe langsam im Paraffinbade erhitzte, trat bei 1570 C. eine überaus heftige Explosion ein von der Stärke eines Kanonenschusses. Sämtliche Geräte wurden zertrümmert und ihre Stücke mit dem Paraffin weit umhergeschleudert. Durch Schlag explodierte die Verbindung nicht. Sie löste sich ferner vollständig in Salpetersäure und Königswasser, aber nicht in Salzsäure.

#### Zusammensetzung des ursprünglichen weißen Quecksilberniederschlags.

Bei der Analyse dieser Verbindung waren einige Schwierigkeiten zu überwinden. Das Quecksilber wurde stets als Sulfid bestimmt. Durch Kochen der Verbindung mit konzentrierter Salzsäure, und zwar in einem Kölbchen mit Rückflußkühler, um Verflüchtigung von Quecksilberchlorid zu vermeiden, wurde sie vollständig gelöst. Dabei entwickelte sich ein aldehydartiger Geruch. Die Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und im Filtrat das vorhandene Chlorkalium bestimmt. Zur Bestimmung des Chlors wurde das Pulver mit der sechsfachen Menge Natriumcarbonats zusammengeschmolzen und das Chlor als Chlorsilber gefällt.

Die Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffs wurde zunächst mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom versucht, aber ohne befriedigendes Resultat. Bessere Resultate wurden erzielt bei der Verwendung von Bleichromat, obwohl auch hier das Chlor nicht vom Blei vollständig zurückgehalten wurde, sondern stets Quecksilberchlorid im vorderen Teile der Röhre, welche hier zur Aufnahme des Quecksilbers in zwei Kugeln ausgezogen war, sublimierte.

Zur Analyse wurden Präparate verschiedener Darstellung und Fällung verwandt.

```
I. 1,8912 g gaben 1,7510 g HgS,
                     0,7857 g AgCl.
     1,7292 g
                 ,,
II. 1.0502 g
                     0.9702 g HgS und 0.0281 g KCl,
                     0,4498 g AgCl,
     1,0089 g
                     0,0993 g H<sub>2</sub>O und 0,3198 g CO<sub>2</sub>.
     2,600 \text{ g}
                 ::
                      1,2887 g HgS und 0,0322 g KCl,
III. 1,3832 g
                 ,,
                      0,6109 g AgCl,
     1,3350 g
                 22
                      0,1116 g H<sub>2</sub>O und 0,2749 g CO<sub>2</sub>.
     2,4381 g
                 22
                     1,0737 g HgS und 0,0298 g KCl,
IV. 1,1494 g
                 .,
                      0.6823 g AgCl.
     1,5472 g
                      0,9787 g HgS und 0,0262 g KCl,
 V. 1,0466 g
                 72
                      0,6481 g AgCl,
     1,5842 g
```

3,3414 g

2.2

0,0724 g H<sub>2</sub>O und 0,4053 g CO<sub>2</sub>.

Nach Abzug des Chlorkaliums sind in 100 Teilen enthalten:

|                  | I.    | II.    | III.   | IV.   | v.       | Mittel. | berechnet |
|------------------|-------|--------|--------|-------|----------|---------|-----------|
| $_{\mathrm{Hg}}$ | 81,86 | 81,81  | 82,21  | 82,65 | 82,67    | 82,23   | 82,20     |
| Cl               | 10,33 | 10,01  | 10,48  | 9,93  | 9,44     | 10,05   | 9,73      |
| $\mathbf{C}$     |       | 3,44   | 3,14   |       | 3,38     | 3,32    | 3,28      |
| $\mathbf{H}$     |       | 0,44   | 0,51   |       | $0,\!25$ | 0,40    | 0,41      |
| O                |       | 4,30   | 3,66   |       | 4,26     | 4,00    | 4,38      |
|                  |       | 100.00 | 100.00 |       | 100.00   | 100.00  | 100.00    |

Daraus berechnet sich als einfachste Beziehung der Atomgewichte die Formel  $C_2H_3Hg_3Cl_2O_2$ , welche zweifellos die Vinylgruppe enthält und daher als ein Vinyl-Quecksilberoychlorid

 $\begin{array}{c} \mathrm{CH_2} \\ \parallel \\ \mathrm{CHOHgOHgHgCl_2} \end{array}$ 

aufgefasst werden kann.

### Zusammensetzung des schwarzen, explosiven Niederschlags.

Es erscheint zweckmäßig, hier sofort die Zusammensetzung des explosiven Körpers, des unlöslichen Zersetzungsproduktes des weißen Quecksilberniederschlags durch Kaliumhydroxyd, mitzuteilen.

Die Analyse wurde in derselben vorher beschriebenen Weise ausgeführt, nur war sie wesentlich dadurch vereinfacht, daß der explosive Körper weder Chlor noch Kalium enthielt; erschwert wurde sie aber dadurch, daß Quecksilberoxydul vorhanden ist, welches beim Trocknen sich zerlegt und durch Verdampfen des Quecksilbers und Wassers kleine Verluste herbeiführt. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurde in der früher beschriebenen Weise mit Bleichromat ausgeführt.

I. 1,2156 g gaben 1,2739 g HgS,

II. 0,7886 g ,, 0,8402 g

III. 1,2330 g ,, 1,3021 g ,

IV. 0,9412 g ,, 0,9904 g ,

V. 1,7478 g  $\,$  ,,  $\,$  0,0631 g  $\,$  H<sub>2</sub>O  $\,$  und 0,1691 g  $\,$  CO<sub>2</sub>,

VI. 3,5584 g ,, 0,1136 g H<sub>2</sub>O und 0,3399 g CO<sub>2</sub>.

|              | I.    | II.   | III.  | IV.   | V.   | VI.  | Mittel. | berechnet |
|--------------|-------|-------|-------|-------|------|------|---------|-----------|
| $_{ m Hg}$   | 90,34 | 91,84 | 91,03 | 90,71 | -    |      | 90,98   | 89,59     |
| $\mathbf{C}$ | -     |       |       | _     | 2,63 | 2,60 | 2,62    | 2,68      |
| $\mathbf{H}$ |       | -     |       |       | 0,40 | 0,35 | 0,37    | 0,56      |
| O            |       |       |       | _     |      |      | 6,03    | 7,17      |
|              |       |       |       |       |      |      |         |           |

100,00 100,00

Hieraus berechnet sich als einfachster Ausdruck des Verhältnisses der Atomgewichte die Formel  $Hg_4C_2H_5O_4$ .

Die außerordentlich heftige Explosion dieser Verbindung beim Erhitzen läßt eine Acetylengruppe voraussetzen. Es würde unter solchen Umständen der Körper als eine Mischung von Quecksilberoxydul und Acetylenquecksilber von analoger Zusammensetzung wie Acetylenkupfer und -Silber anzusehen sein und dies in der Formel

$$HC \equiv CHgHg(OH)_2 + Hg_2(OH)_2$$

seinen Ausdruck finden. Die kleinen Differenzen in der Berechnung erklären sich aus dem Umstande, daß schon beim Trocknen bei 40 bis 50° sich mehr oder weniger Quecksilber und Wasser verflüchtigt, woraus zweifellos der Quecksilberoxydulgehalt des Niederschlags sich ergibt.

Die vorstehende Formel findet ihre Bestätigung durch das Verhalten des explosiven Körpers gegen konzentrierte Essigsäure. Wie bereits erwähnt, löst er sich beim Kochen bis auf eine kleine Menge metallisches Quecksilber, ca. 1 bis 2 Proz., auf und gibt beim vorsichtigen Abdampfen, wobei sich noch kleine Mengen metallisches Quecksilber abscheiden, endlich eine syrupartige Masse, welche zu einem Krystallbrei aus mikroskopischen Nadeln erstarrt.

Die Krystalle wurden bei 50 bis 55° und dann über Schwefelsäure völlig getrocknet. Bei 100° zersetzen sie sich unter Graufärbung, beim Erhitzen schwärzen sie sich, ohne zu explodieren, Quecksilber sublimirt und Kohle bleibt zurück. Die Krystalle sind unlöslich in Alkohol, Äther und Säuren, mit Ausnahme von konzentrierter Essigsäure. Die letztere Lösung scheidet beim Verdünnen ein weißes Pulver ab, während Quecksilber noch in Lösung bleibt. Aus dieser Lösung fällt Schwefelwasserstoff kein schwarzes Quecksilbersulfid, es entsteht vielmehr zunächst ein weißer, auch gelber Niederschlag, dessen Farbe nach einigen Tagen in grünschwarz übergeht.

Bei der Analyse des in Rede stehenden Körpers wurde versucht, Kohlenstoff, Wasserstoff und Quecksilber in einer Operation zu bestimmen, und zwar durch Verbrennung mit Kupferoxyd in einem Rohr, welches an seinem vorderen Teile zu zwei kugelförmigen Erweiterungen ausgezogen war, in denen das Quecksilber sich verdichtete und als solches gewogen wurde. Die Verbrennung wurde im Sauerstoffstrom beendet und der Rückstand im Schiffchen, welches kleine Mengen von Chlornatrium enthielt, zurückgewogen.

Da zwei Analysen bezüglich ihres Quecksilbergehalts keine übereinstimmenden Resultate gaben, so wurde diese Bestimmung gesondert ausgeführt durch Glühen der Substanz mit reinem Ätzkalk in einem am vorderen Ende zu einer Spitze ausgezogenen Verbrennungsrohr, an dessen hinterem geschlossenen Ende sich eine Schicht Natriumbicarbonat befand.

I. 1,3239 g gaben 0,5059 g  $CO_2$  und 0,1458 g  $H_2O$ , II. 1,2152 , , 0,4493 ,  $CO_2$  , 0,1344 ,  $H_2O$ , III. 1,3362 , , 0,9895 , Hg, IV. 1,0191 , , 0,7635 , Hg, V. 1,8455 , , 1,3748 , Hg.

In 100 Teilen sind daher enthalten:

|                  | I.    | II.   | III.  | IV.   | V.        | Mittel.   | berechnet: |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-----------|-----------|------------|
| $\mathbf{C}$     | 10,42 | 10,09 | _     |       |           | $10,\!25$ | 11,31      |
| $\mathbf{H}$     | 1,22  | 1,22  |       |       | —         | 1,22      | 1,22       |
| $_{\mathrm{Hg}}$ | _     |       | 74,05 | 74,91 | $74,\!49$ | 74,48     | 75,40      |
| O                | _     |       |       |       | -         | 14,05     | 12,07      |
|                  |       |       |       |       |           | 100,00    | 100,00     |

Hieraus berechnet sich nachstehende Formel des Acetylenquecksilberacetats

$$HC \equiv CHgHg(C_2H_3O_2)_2 + Hg_2(C_2H_3O_2)_2$$

deren hohe Wahrscheinlichkeit durch nachstehende Versuche bewiesen wurde.

Durch Kochen mit Kalilauge schwärzte sich die essigsaure Verbindung und gab ein in Kalilauge unlösliches, grünschwarzes bis schwarzes Pulver, welches nach dem Trocknen beim weiteren Erhitzen auf das heftigste explodierte. Es war daher durch Abspaltung der Essigsäure der ursprüngliche explosive Körper wieder erhalten worden.

Beim Kochen mit Wasser zersetzte sich der Körper unter Entwickelung von Essigsäure und Quecksilberdämpfen.

Es wurden 2,1622 g der essigsauren Verbindung in Wasser aufgeschlemmt und im Wasserdampf destilliert. Es wurde so lange Wasserdampf durchgeleitet, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte. Das Destillat bedurfte 6,25 ccm normaler Kalilauge zur Sättigung. Dies entspricht 0,375 g Essigsäure.

Nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zum Destillationsrückstand und weiterem Erhitzen wurden noch 200 ccm Destillat erhalten, dessen Essigsäure 1,4 ccm normaler Kalilauge zur Sättigung bedurfte, entsprechend 0,084 g Essigsäure. Im ganzen waren daher 0,459 g= 21,22 Proz. Essigsäure erhalten worden. Vorstehende Formel verlangt 22,62 Proz.

Der Destillationsrückstand war ein gelblich-weißes Pulver, welches sich weder in Säuren noch in Kalilauge löste, durch letztere gelbgrün wurde. Ob die 3,88 Proz. Essigsäure, welche erst nach Zusatz der Schwefelsäure als Destillat erhalten wurden, in anderer Weise gebunden waren, als jene durch Destillation mit Wasserdämpfen erhaltene, muß dahingestellt bleiben. Zweifellos liegt hier eine Mercuroverbindung des Acetylens mit Essigsäure vor.

### Zusammensetzung des in Kalilauge löslichen Anteils der weißen Quecksilberverbindung.

Wie bereits erwähnt, entsteht bei der Behandlung des Vinylquecksilberoxychlorids mit Kalilauge neben dem unlöslichen explosiven Acetylenquecksilber auch eine in Kalilauge lösliche Verbindung, welche durch Salpetersäure als ein voluminöses, amorphes Pulver gefällt wird. Diese Verbindung ist unlöslich in Salz- und Salpetersäure, in Ammoniak und Alkalicarbonaten, dagegen leicht löslich in Kalilauge. Diese alkalische Lösung wird durch Schwefelwasserstoff gelb gefärbt. Der Körper ist nicht explosiv, beim Erhitzen auf Platinblech verflüchtigt er sich unter Zurücklassung von Kohle, er enthält Chlor.

In dem sauren Filtrat ist noch eine geringe Menge Quecksilber enthalten.

Die Analyse wurde in der bereits beschriebenen Weise ausgeführt. Das Quecksilber wurde wieder durch Erhitzen der Verbindung mit Ätzkalk im Verbrennungsrohr bestimmt, welches an seinem hinteren Ende eine Schicht Natriumbicarbonat enthielt und vorn in eine Spitze ausgezogen war, welche in Wasser tauchte. Zur Bestimmung des Chlors wurde die Substanz mit Natriumcarbonat geschmolzen und die Elementaranalyse mit Bleichromat ausgeführt.

```
I. 0,6636 g gaben 0,1046 g CO<sub>2</sub> und 0,0325 g H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
                        0,1006, CO<sub>2</sub>, 0,0343, H<sub>2</sub>O,
  II. 0,7107,
 III. 0,6231,,
                        0,3328 ,, AgCl,
                 7.7
                     0,2670 ,, AgCl,
 IV. 0,5066,
                  22
                        0,3372 ,, AgCl,1
 V. 0,6405 ..
                  17
 VI. 0,8238,,
                       0,6394 ,, Hg,
                7.7
VII. 0,9995 ,,
                        0,7767 ,, Hg.
                22
```

In 100 Teilen der Substanz sind daher enthalten:

|                  | I.       | II.  | III.      | IV.   | V.    | VI.   | VII.  | Mittel. | berechnet: |
|------------------|----------|------|-----------|-------|-------|-------|-------|---------|------------|
| $\mathbf{C}$     | 4,29     | 3,86 |           |       |       | _     |       | 4,07    | 4,68       |
| $\mathbf{H}$     | $0,\!54$ | 0,53 | _         | -     | _     |       | -     | 0,53    | 0,20       |
| Cl               |          |      | $13,\!22$ | 13,04 | 13,03 |       |       | 13,09   | 13,87      |
| $_{\mathrm{Hg}}$ |          |      |           |       |       | 77,61 | 77,70 | 77,65   | 78,13      |
| O                |          |      |           |       |       |       |       | 4,66    | 3,12       |
|                  |          |      |           |       |       |       |       | 100,00  | 100,00     |

Daraus berechnet sich als einfachster Ausdruck die Formel:

 $C_2HHg_2Cl_2$  entsprechend  $HC \equiv CHgOHgCl_2$ ,

ein Acetylenquecksilberoxychlorid, analog der bereits bekannten Acetylenoxyjodidquecksilberverbindung  $HC \equiv CHgOHgJ$ .

Nach diesen analytischen Daten würde die Zersetzung der weißen Vinylquecksilberverbindung durch Kochen mit Kalilauge in nachstehender Gleichung ausgedrückt werden können:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ 2 \parallel \\ \text{CHOHgOHgHgCl}_2 \\ = (\text{HC} \equiv \text{CHgHg(OH)}_2 + \text{Hg}_2(\text{OH)}_2) + \text{HC} \equiv \text{CHgOHgCl}_2 \\ + 2 \text{KCl} + \text{H}_2 \text{O}_2 \end{array}$$

Wir haben nun den Beweis anzutreten, das in der ursprünglichen weißen Vinylquecksilberverbindung in der That die Vinylgruppe vorhanden ist und das diese dann durch Kaliumhydroxyd in die Acetylengruppe gespalten wird.

Wir stellen zunächst die Thatsache fest, daß es uns gelungen ist, durch Destillation mit Phenylhydrazin dem Äther die Verbindung zu entziehen, welche mit Quecksilbermonoxychlorid den weißen Niederschlag von Vinylquecksilberoxychlorid gibt.

Es wurden 5 kg des reaktionsfähigen Äthers mit 7 bis 9 g Phenylhydracin der Destillation unterworfen. Das Destillat hatte damit die Eigenschaft verloren, Kaliumhydroxyd zu bräunen und mit Quecksilbermonoxychloridlösung den weißen Niederschlag zu geben. Die vereinigten Destillationsrückstände wurden zur Krystallisation beiseite gestellt. Sie erfolgte nach drei Tagen, nachdem ein kleiner Krystall aus einer Vorprobe in die dickflüssige, über Schwefelsäure stehende braunrote Masse geworfen worden war. Die so erhaltene Krystallmasse wurde in Eis gestellt, dann zwischen Filtrierpapier abgeprefst, wiederholt mit Äther befeuchtet und geprefst. So

wurden ca. 18 g eines rötlich-gelben krystallinischen Pulvers erhalten, welches sich beim Trocknen bei  $45^{\circ}$  C. etwas dunkler färbte. Der Schmelzpunkt lag bei  $78^{\circ}$  C.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach der Methode von Dumas ausgeführt:

I. 0,2937 g gaben 0,2137 g  $H_2O$  und 0,7733 g  $CO_2$ ,

II. 0,2816 ,, , , 0,1934 ,,  $H_2O$  ,, 0,7252 ,,  $CO_2$ ,

III. 0,2527 ,, ,, 46,5 ccm Stickstoff bei 220 C. und 752 mm B.,

IV. 0,2675 ,, ,, 50,0 ,, ,, 21,50 C. und 748,5 mm B.

In 100 Teilen sind daher enthalten:

Hieraus berechnet sich ungezwungen die Formel der Verbindung als Vinylphenylhydrazid,  $C_6H_5HN-NHC_2H_3$ .

Durch sein Verhalten beim Schmelzen mit Zinkchlorid, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und gegen salpetrige Säure charakterisierte sich diese Verbindung als ein symmetrisches sekundäres Hydrazid, und in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung fiel es mit dem aus Acetaldehyd erhaltenen Äthylidenphenylhydrazid,  $C_6H_5HN - NCH \cdot CH_3$ ,¹ zusammen, wie durch eine direkte Vergleichung der Eigenschaften und des chemischen Verhaltens beider Verbindungen gefolgert werden mußte.

Da nun Acetaldehyd, wie wir bereits eingehend begründet haben, in dem betreffenden Äther nicht nachgewiesen werden konnte, bezw. nicht vorhanden war, so hat auch hier die bekannte Umsetzung der Vinylgruppe in die Äthylidengruppe im Akt der Einwirkung des Phenylhydrazins stattgefunden, oder es liegen tautomere Verbindungen vor.

Was nun die Umsetzung der Vinylgruppe der weißen Quecksilberverbindung in die Acetylengruppe anlangt, so ist dafür auch ein analoger Vorgang bekannt, dessen Kenntnis wir der gütigen mündlichen Mitteilung von A. W. Hofmann in Berlin verdanken.

Bei dem Versuch, aus dem Jodid der Ammonbase  $N(CH_3)_3C_2H_3J$  durch Behandlung mit Kaliumhydroxyd Vinylalkohol,  $C_2H_3OH$ , ab-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ladenburg, Handwörterb. d. Chemie Bd. V, p. 190.

zuscheiden, wurde Trimethylamin und Acetylen erhalten. Der sich abscheidende Vinylalkohol spaltete sich im Entstehungsmoment in Wasser und Acetylen. Das ist genau derselbe Vorgang, wie in unserem Falle, wo durch die Einwirkung des Kaliumhydroxyds auf Vinylquecksilberoxychlorid sich Vinylalkohol abscheiden mußte, welcher aber sofort in die Acetylenverbindung des Quecksilbers sich umsetzte.

Die explosiven Eigenschaften und die Analyse lassen keinen Zweifel, daß das eine Zersetzungsprodukt der weißen Vinylquecksilberverbindung durch Kaliumhydroxyd das bisher noch nicht bekannte explosive Acetylenquecksilber ist und das in Kalilauge lösliche Acetylenquecksilberoxychlorid dem bereits bekannten Jodderivat des Acetylenquecksilbers<sup>1</sup> entspricht, welches auch nicht explosiv zu sein scheint.

Durch einen direkten Versuch wurden aus  $4{,}165\,\mathrm{g}$  der weißen Quecksilberverbindung erhalten  $3{,}0156\,\mathrm{g}$  schwarzes explosives Pulver und  $0{,}7619$  weiße, in Kalilauge lösliche Verbindung, während in dem Filtrat von der Fällung der kalischen Lösung  $0{,}0885\,\mathrm{g}$  Quecksilber und  $0{,}3072\,\mathrm{g}$  Cl nachgewiesen wurden. In 100 Teilen beträgt dies

72,20 Proz. schwarzes explosives Pulver,

18,24 , weiße, in Kalilauge lösliche Verbindung,

2,11 " Hg  $_{\mbox{$\backslash$}}$ im Filtrat der durch Salpetersäure gefällten

7,35 , Cl ) weißen Verbindung.

99,90.

### Chemisches Verhalten des weißen Vinylquecksilberoxychlorids.

Nachdem wir in Vorstehendem das Verhalten des durch Quecksilbermonoxychlorid aus Äther erhaltenen weißen Niederschlags gegen Kaliumhydroxyd eingehend studiert und zur Feststellung seiner Zusammensetzung und der Aufhellung seiner chemischen Struktur benutzt haben, wird letztere durch das weitere chemische Verhalten, durch die Isolierung dieses reaktionsfähigen Körpers aus dem Äther und endlich durch seine Entstehung bei der Bereitung des Äthers zu beweisen sein.

Bei der Behandlung des trockenen Vinylquecksilberoxychlorids mit rauchender Chlor- und Jodwasserstoffsäure findet, namentlich beim Erhitzen, Lösung unter Abscheidung von Kohle statt. Dagegen tritt beim

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Beilstein, Chemie, H. Aufl., p. 157.

Lösen in verdünnter heißer Salzsäure ein eigenartiger, an Aldehyd erinnernder Geruch auf, und bei der Destillation geht zunächt eine leicht siedende, nicht entzündliche Flüssigkeit in sehr geringer Menge über, während der größte Teil des Zersetzungsprodukts, namentlich bei vermindertem Druck, gasförmig entweicht. Sämtliche Destillate reagierten stark auf die Quecksilberlösung und gaben reichliche weiße Niederschläge.

Hier bildete sich zweifellos Vinylchlorid.  $\rm C_2H_3Cl$ , wobei ein Teil desselben sich vielleicht polymerisierte.

Durch einen direkten Versuch wurde festgestellt, daß das durch Behandeln von Äthylenchlorid mit alkoholischer Kalilauge,

$$\begin{array}{l} {\rm CH_2Cl} \\ {\rm CH_2Cl} + {\rm KOH} = {\rm KCl} + {\rm H_2O} + {\rm CHCl} \\ {\rm CH_2}, \end{array}$$

erhaltene Vinylchlorid beim Einleiten in die Quecksilberlösung nach einiger Zeit ebenfalls einen weißen Niederschlag gab, dessen Menge für eine weitere Untersuchung nicht ausreichte.

Ähnlich wie Chlorwasserstoffsäure verhielt sich verdünnte Jodwasserstoffsäure, das Destillat besafs einen eigentümlich ätherischen Geruch und gab mit der Quecksilberlösung einen weißen Niederschlag.

Phosphorpentachlorid wirkte auf die trockene Vinylquecksilberverbindung sehr heftig, fast unter Verpuffung, ein unter Abscheidung von metallischem Quecksilber und Phosphoroxychlorid. Bei dem Behandeln des Vinylquecksilbers mit Bromwasser wurde letzteres rasch entfärbt. Durch weiteren Zusatz von Brom und dessen längerer Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur entstand Bromalhydrat, welches durch Äther ausgeschüttelt und rein erhalten wurde. Die Krystalle gaben beim Schütteln mit KOH Bromoform, CHBr<sub>3</sub>, und Ameisensäure, welche im Filtrat durch Reduktion von Quecksilberchlorid und Silbernitrat nachgewiesen wurde. Durch Schwefelsäure wurden die Krystalle in Wasser und Bromal, CBr<sub>3</sub>CHO, vom Siedepunkt 170 bis 174° zerlegt. Es lag daher zweifellos hier Bromalhydrat vor.

Wurde das Vinylquecksilberoxychlorid so lange mit Brom behandelt, bis der weiße Rückstand,  $\operatorname{HgCl}_2$  und  $\operatorname{HgBr}_2$ , sich vollständig in Alkohol löste, so wurde beim Ausschütteln mit Äther kein Bromalhydrat, sondern Bromoform erhalten. Diese Einwirkung des Broms auf den weißen Quecksilberniederschlag würde sich wie nachstehend ausdrücken lassen:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \mid \\ \text{CHOHgOHgHgCl}_2 \\ + 7 \text{ Br} = \begin{vmatrix} \text{CBr}_3 \\ \text{CH(OH)}_2 + 2 \text{HgBr}_2 + \text{HgCl}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \mid \\ \text{CHOHgOHgHgCl}_2 \\ + 7 \text{ Br} = 2 \text{HgBr}_2 + \text{HgCl}_2 + \text{CHBr}_3 + \text{HCOOH.} \\ \end{array}$$

Bei der Behandlung der Vinylquecksilberverbindung mit einer Auflösung von Jod in Jodkalium entstand Jodoform in nachstehender Gleichung:

$$\begin{array}{l} {\rm CH_2} \\ || \\ {\rm CHOHgOHgHgCl_2} \\ = 3({\rm HgJ_22KJ}) + 2{\rm KCl} + 3{\rm KOH} + 2{\rm CHJ_3}. \end{array}$$

 $5,612\,\mathrm{g}$  der Verbindung gaben  $1,310\,\mathrm{g}$  CHJ $_3=23,3$  Proz.

Das abgeschiedene Jodoform wurde zunächst mit verdünnter Jodkaliumlösung, dann mit wenig Wasser gewaschen und schließlich in Äther gelöst und diese Lösung in einer gewogenen Schale langsam verdampft. Nach obiger Gleichung mußten 38 Proz. Jodoform erhalten werden. Da jedoch durch die Einwirkung des freien Kaliumhydroxyds auf das Vinylquecksilber ein unbestimmter Teil desselben in die Acetylenverbindung oder deren Jodderivat umgewandelt wird, so erklärt sich daraus der Verlust an Jodoform.

Bei der Wechselwirkung der Vinylquecksilberverbindung mit Jodkalium bildet sich Kaliumhydroxyd.

Reibt man die beiden Körper trocken zusammen, so ist die Einwirkung überaus lebhaft, das Gemisch wird nach kurzer Zeit grau durch Einwirkung des entstandenen Kaliumhydroxyds auf den weißen Körper unter Bildung seines grauen Zersetzungsproduktes. Bringt man die mit Wasser angeschlämmte weiße Verbindung in eine Lösung von Jodkalium, so wird das Gemisch zuerst gelb bis graugrün, auf Zusatz von Salzsäure entsteht jedoch ein rotbraunes Pulver und ein gelber Körper. Die Flüssigkeit reagiert stark alkalisch. Ihre Alkalinität wurde mit normaler Salzsäure bestimmt.

Dieser Gehalt an Alkali war nach der Länge der Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erhitzen ein sehr verschiedener.

Der Prozefs scheint sich in nachstehender Weise zu vollziehen:

$$\begin{array}{l} \mathrm{CH_2} \\ \parallel \\ \mathrm{CHOHgOHgHgCl_2} + 4\mathrm{KJ} = 2\mathrm{KCl} + 2\mathrm{KOH} + \mathrm{HgJ_2} + \mathrm{C_2HHgHgJ_2}. \end{array}$$

Der Acetylen-Quecksilberjodidverbindung gehört die zuerst auftretende gelbe Färbung an, während das Quecksilberjodid in alkalische Lösung geht und daraus bei Zusatz von Salzsäure gefällt wird.

In Blausäure, Cyankalium, Schwefeleyankalium und Schwefeleyanammon, in letzterem unter Ammoniakentwickelung, ist das Vinyl-Quecksilberoxychlorid löslich unter den das Verhalten der Blausäure gegen Quecksilbersalze charakterisierenden Erscheinungen.

Die Verbindung wurde mit Wasser angerieben und Blausäure hineingeleitet, welche unter starker Erwärmung absorbiert wurde, wobei bis auf einen geringen schwarzen Rückstand Lösung erfolgte. dem Erkalten schieden sich lange Nadeln von Quecksilbercyanid aus. Nach deren Beseitigung wurde die klare Lösung unter guter Kühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt und in einem Gefäß mit gutem Verschlufs eine Stunde im Wasserbade erhitzt. Durch Verdampfen im Wasserbade wurde die Salzsäure und die noch vorhandene Blausäure verjagt, die rückständige Flüssigkeit mit Natriumcarbonat so lange gekocht, als sich noch Ammoniak entwickelte, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Es blieb nach dessen Verdampfen ein zerfließliches, gelbliches Natriumsalz zurück, welches ohne Erfolg auf einen Gehalt an Milchsäure untersucht wurde. konnte das charakteristische Zinklaktat nicht erhalten werden. Salz gab weder mit Chlorcalcium, noch mit Kupfersulfat oder Bleiacetat Niederschläge, seine Menge genügte jedoch nicht zur Feststellung seiner chemischen Natur.

Durch Cyankalium wurde das Vinylquecksilber bis auf einen geringen schwarzen Rückstand gelöst. Das Destillat der Lösung gab mit Quecksilbermonoxychloridlösung wieder reichliche weiße Niederschläge. Das gleiche Verhalten zeigten Rhodankalium und Rhodanammon. Auch hier wurde fast vollständige Lösung erzielt, welche dann beim Verdünnen mit Wasser einen reichlichen Niederschlag fallen ließ. Wurde die Lösung destilliert, so wurde auch hier in dem Destillat durch die alkalische Quecksilberlösung wieder ein starker weißer Niederschlag erhalten.

Unter solchen Umständen befand sich der gegen alkalische Quecksilberlösung reagierende Körper im Destillat. Es wurde nur festgestellt, daß das Destillat keinen Schwefel enthielt, während die weitere Untersuchung unterblieb.

#### Verhalten des Vinylquecksilberoxychlorids gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium.

Das Vinylquecksilber wurde mit Äther angerieben und in zwei miteinander verbundenen Flaschen, von denen die äußere Wasser enthielt, unter beständigem Umschütteln der Einwirkung eines langsamen Stromes von Schwefelwasserstoff ausgesetzt. Bei der unter ziemlicher Erwärmung stattfindenden Absorption des Gases wurden die Flaschen mit Eiswasser gekühlt. Die Verbindung wurde zunächst gelb, dann nach einiger Zeit schwarz, es entwichen gleichzeitig weiße Nebel, welche von dem Wasser der Vorlage rasch absorbiert wurden und, wie es schien, größtenteils aus Chlorwasserstoff bestanden. Das Wasser der Vorlage färbte sich, es roch eigenartig unangenehm. Der Inhalt der Flasche mit dem gefällten Quecksilbersulfid wurde auf ein Filter gebracht und das letztere mit Äther ausgewaschen. Das Filtrat besafs einen unangenehmen, durchdringenden Geruch, welcher nicht jener des Schwefelwasserstoffs war, sondern den einen von uns lebhaft an das von Semmler<sup>1</sup> aus dem ätherischen Öle von Allium ursinum dargestellte Das Filtrat rauchte an der Luft, schwärzte Vinvlsulfid erinnerte. darüber gehaltenes Bleipapier und gab mit ätherisch-alkoholischer Platinchloridlösung einen braunen, mit ätherischer Quecksilberchloridlösung einen anfangs eigelben, dann bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels einen weißen, nicht krystallinischen Niederschlag.

Die Analysen der beiden Niederschläge führten zu keinen konstanten und befriedigenden Resultaten.

Die Platinverbindung gab in zwei Analysen 43,86 Proz. und 40,91 Proz. Platin, was mit der von Semmler analysierten Platinverbindung des Vinylsulfids,  $4C_2H_3Cl$ .  $PtCl_4$ .  $(C_2H_3)S$ .  $PtS_2$ , welche 41,78 Proz. Platin verlangt, ziemlich übereinstimmt, dagegen wich die Schwefelbestimmung bedeutend von der berechneten Menge ab.

Dasselbe gilt von der Quecksilberverbindung dieses schwefelhaltigen Körpers. Auch hier führte die Analyse, durch welche übrigens auch

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Semmler, Annalen d. Chemie Bd. 241, p. 101.

der Chlorgehalt der beiden Niederschläge festgestellt wurde, zu keinen übereinstimmenden und brauchbaren Zahlen.

Dagegen wurde die volle Aufklärung dieses Vorgangs in nachstehender Weise gewonnen.

Der Versuch wurde in der Weise abgeändert, daß 90 g Vinylquecksilber mit Wasser angerieben und in diese Mischung Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet wurde. Die Flasche, in welcher die Zersetzung stattfand, war zunächst mit einem Chlorcalciumrohr, dann mit zwei Uförmigen in einer Kältemischung stehenden Röhren und endlich mit einer Wasser enthaltenden Waschflasche verbunden. Das Gas wurde ca. 14 Stunden hindurchgeleitet, bis es aus der letzten Flasche unabsorbiert entwich. In den beiden Uförmigen Röhren hatte sich nichts verdichtet, ebensowenig in der letzten Flasche. Dagegen besafs der Inhalt der Flasche, in welcher die Fällung stattgefunden hatte, einen eigenartigen, durchdringenden, unangenehmen Geruch. Inhalt wurde mit dem schwarzen Niederschlage in einer Kochflasche. welche mit Helm und Kühler verbunden war, im Wasserbade erhitzt. Es sublimierten in den Helm schöne weiße Krystalle. Der größte Teil wurde jedoch durch einen Dampfstrom übergetrieben und aus dem Destillat mit Äther ausgeschüttelt, nach dessen Abdunsten blendend weiße, krystallinische Blättchen von eigentümlich unangenehmem Geruch zurückblieben.

Ihr Schmelzpunkt' lag bei 75 bis 76°. Sie waren sehr wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther löslich.

Es wurden zwei Schwefelbestimmungen nach der Methode von Carius mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Glasrohr bei 120° ausgeführt. Das Baryumsulfat wurde nach dem Glühen mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen.

0,2327 g Substanz gaben 0,9174 g Baryumsulfat = 54,14 Proz. Schwefel 0,4832 g , , 1,9041 g , , = 54,12 , , ,

Die Formel C<sub>3</sub>H<sub>12</sub>S<sub>3</sub> verlangt 53,33 Proz. Schwefel.

Alle Eigenschaften des in Rede stehenden Körpers stimmen vollständig mit dem von W. Markwald¹ beschriebenen γ-Trithioaldehyd überein, welcher bei 76°0 schmilzt, unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig ist, mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid amorphe Niederschläge und beim Erwärmen mit Kaliumhydroxyd Aldehydharz gibt.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1886, p. 1826.

Der durchdringende, unangenehme Geruch gehört vorzugsweise der geringen Menge eines sehr leicht flüchtigen Öles an, welches besonders aufgefangen wurde, sich leicht polymerisiert und aus Bleisalzen Schwefelblei abscheidet.

Es entspricht in seinen Eigenschaften dem bei  $40^{\circ}$  siedenden monomolekularen Thioaldehyd,  $C_2H_4S$ , welchen W. Markwald in der citierten Abhandlung beschreibt. Beide Verbindungen entstehen hier in stark salzsaurer Lösung unter den für ihre Bildung günstigsten Bedingungen.

Der chemische Prozess der Entstehung des  $\gamma$ -Trithioaldehyds, in welchem sich die Vinylgruppe durch Aufnahme von einem Atom Wasserstoff in die Äthylidengruppe umsetzt, läst sich durch nachstehende Gleichung ausdrücken:

$$\begin{array}{c} {\rm CH_2} \\ 6 \parallel \\ {\rm CHOH_{\rm g}OH_{\rm g}H_{\rm g}Cl_2} + 21{\rm H_2S} \\ \\ = 2 {\rm [CH_3] \choose {\rm CHS]_3}} + 12{\rm HCl} + 12{\rm H_2O} + 3{\rm Hg_2S} + 12{\rm HgS}. \end{array}$$

Wird die Vinylquecksilber-Verbindung mit gelbem Schwefelammon übergossen, so färbt sie sich sofort schwarz unter Bildung von Schwefelquecksilber. Wird dieses Gemisch mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung verdunstet, so bleibt eine weiße krystallinische Masse von durchdringendem Geruch nach Mäuseharn und mit allen Eigenschaften des Acetamids zurück.

$$^{\text{CH}_2}_{2 \parallel} + 3(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$$
  
 $^{\text{CHOHgOHgHgCl}_2}_{2} + 3(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$   
 $= 6\text{HgS} + 4\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\frac{\text{CH}_3}{\text{CONH}_2}$ 

Bei einem anderen Versuche schien sich neben Acetamid eine kleine Menge Thioacetamid von eigenartig durchdringendem Geruch gebildet zu haben, welches beim Erwärmen mit Bleiacetat Schweifelblei abschied.

### Verhalten des Vinylquecksilberoxychlorids bei der Oxydation.

Die Oxydation dieser Verbindung durch Kaliumpermanganat und Chromsäure erfolgte verhältnismäßig langsam. Neben Koblensäure und geringen Mengen Ameisensäure war das Hauptprodukt Essigsäure, deren Identität festgestellt wurde.

### Versuche, den Vinylalkohol aus dem Äther abzuscheiden.

Wenn auch die Untersuchung der weißen Niederschläge, welche in den käuflichen Handelssorten, sowie in dem mit aller Sorgfalt im eigenen Laboratorium wiederholt dargestellten Äthyläther durch alkalische Quecksilber-Monoxychloridlösungen entstehen, mit höchster Wahrscheinlichkeit das Vorhandensein einer Vinylverbindung im Äther voraussetzen ließen, so erschien es nun geboten, diese Verbindung zu isolieren und ihre chemische Natur festzustellen.

Die Versuche, sie durch fraktionierte Destillation von dem Äther zu trennen, gelangen weder im großen noch im kleinen Maßstabe. Die chemische Fabrik auf Aktien vormals Schering in Berlin hatte in dankenswerter Weise unseren Wünschen entsprochen und bei Gelegenheit der Rektifikation von 1600 kg Äther zu fünf verschiedenen Zeiten Ätherproben entnommen, welche sämtlich die Quecksilberlösung fällten. Ebensowenig gelang diese Trennung im kleinen Maßstabe mit Hilfe des Hempel'schen Destillationsapparats,1 dessen Brauchbarkeit wir auf das wärmste empfehlen können. Es wurden hier 1000 bis 1200 g Äther, welcher mit Quecksilberlösung starke Fällung gab, aus dem Wasserbade destilliert. Die zuerst übergehenden ca. 600 g siedeten bei 34.5 bis 34.80, also etwas unter dem Siedepunkt des Äthers, der Rest ging bei 350 über und nur bei den letzten 10 ccm stieg der Siedenunkt auf 35,3%. Obwohl das Wasser zuletzt bis zum Sieden des Kolbeninhalts erhitzt wurde, blieb noch ein Rückstand von ca. 10 ccm, welcher blaues Lackmuspapier lebhaft rötete (Essigsäure), sich etwas in Wasser löste, Jod aus Jodkalium abschied, aber nur sehr wenig auf Quecksilberlösung wirkte, während die in Fraktionen aufgefangenen Destillate nicht sauer reagierten, kein Jod aus Jodlösung abschieden, sämtlich aber starke Niederschläge mit Quecksilberlösung gaben und durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure Essigsäure lieferten, während Aldehyd vorher nicht nachgewiesen werden konnte.

Die Versuche, durch Schütteln mit Glycerin den reaktionsfähigen Körper aus dem Äther abzuscheiden, verliefen resultatlos, dagegen stellte es sich heraus, daß er in Waßer leichter löslich war wie der Äther.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Kreis, Annalen d. Chemie, 1884, Bd. 224, p. 259.

In verschiedenen Versuchen wurden 50 bis 80 kg Äther zwei- bis dreimal mit Wasser ausgeschüttelt, letzteres vom Äther getrennt und anfangs im Dampfbade, dann unter Durchleiten von Wasserdampf destilliert, bis das Destill at nicht mehr auf Quecksilberlösung reagierte. Das aus zwei Schichten bestehende Destillat wurde getrennt, der aus Äther bestehende Teil wieder mit Wasser ausgeschüttelt und diese Ausschüttelung mit dem wässerigen Anteil des ersten Destillats einer erneuten Destillation unterworfen. Nach acht bis zehn derartigen Destillationen, zuletzt aus dem Hempel'schen Apparat, wurden zwei auf Quecksilberlösung lebhaft reagierende Flüssigkeiten erhalten, von denen die eine bei 30 bis 310, die andere bei 37 bis 380 siedete. Bei diesen wiederholten Destillationen wurde die Beobachtung gemacht, einmal dass der auf die Quecksilberlösung reagierende Körper immer schwerer flüchtig wurde, sich polymerisierte, und andererseits, dass die Ausbeute an den vorstehend genannten Destillaten 75 bis 90 Proz., in einzelnen Fällen noch weniger betrug, als sie der Rechnung nach betragen mußte, der gesuchte Körper sich demnach beim Erhitzen leicht zersetzte.

Die gelblich gefärbten Destillationsrückstände besafsen den Geruch nach Aldehydharz, sie lieferten meistens mit Quecksilberlösung und bei nachheriger Behandlung mit Kali explosive Niederschläge.

Beide Destillate vom Siedepunkt 30 bis 310 und 37 bis 380 gaben mit Quecksilberlösung die bekannten weißen Niederschläge und die heftig explodierenden Zersetzungsprodukte von graugrüner bezw. rein grauer Farbe. Das niedriger siedende Destillat besaß einen scharfen, ätherartigen Geruch, der nach einiger Zeit schwächer wird und beim Aufbewahren in den Geruch nach Essigsäure übergeht, die höher siedende Flüssigkeit riecht mild ätherartig und verändert sich nicht beim Aufbewahren. Unmittelbar nach ihrer Bereitung sind beide Flüssigkeiten neutral. Während die höher siedende diese Eigenschaft dauernd behält, wird Lackmuspapier schon beim Abdunsten der niedriger siedenden stark gerötet, und diese rasche Oxydation setzt sich beim Aufbewahren derart fort, daß schließlich nur der stechende Geruch der Essigsäure vorhanden ist. Nur die letztere Flüssigkeit wird durch Kaliumpermanganat zu Essigsäure oxydiert, deren Identität durch die Kakodylreaktion festgestellt wurde, während die höher siedende bei dieser Einwirkung unverändert blieb. Damit im engen Zusammenhang scheint auch das Verhalten der leicht siedenden Flüssigkeit zu Jodkalium zu stehen. Diese schied aus Jodkaliumlösung sofort Jod nicht aus, diese Abscheidung erfolgte erst dann, wenn die saure Reaktion bereits eingetreten, die Oxydation also im vollen Gange ist, wobei wir uns der Ansicht nicht verschließen können, daß auch hier wie bei den meisten Oxydationsvorgängen in der feuchten Luft sich Wasserstoffsuperoxyd bildet, welches dann erst die Jodausscheidung bedingt.

Ammoniakalische Silberlösung wird durch keines der beiden Destillate verändert, dagegen wird alkalische Kupferlösung durch die niedriger siedende Flüssigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen zu Kupferoxydul reduziert.

Kalilauge bräunt beide Destillate unter Abscheidung von Harzklümpehen und dem Geruch nach Aldehydharz und ein gleichzeitiger Zusatz von Jodjodkalium scheidet dann nur aus der niedriger siedenden Flüssigkeit Jodoform ab.

Das spez. Gewicht der niedriger siedenden Flüssigkeit betrug bei  $20\,^{\circ}$  0,719, jenes der höher siedenden 0,721.

Zahlreiche Dampfdichtebestimmungen und Analysen der beiden Destillate gaben keine entscheidenden Resultate, weil es trotz wiederholter zahlreicher Versuche nicht gelang, sie vollständig vom Äther zu trennen, bezw. rein zu erhalten, sie gestatteten aber mit großer Wahrscheinlichkeit den Schluß auf Polymerie der beiden Flüssigkeiten oder daß der in Rede stehende Körper entweder die Formel  $C_4H_8O$  oder  $C_4H_6O$  besitzen, also vielleicht Vinyläthyläther oder Vinyläther sein könnte. Bei der Verbrennung des leicht siedenden Körpers im Sauerstoffstrom traten wiederholt Explosionen auf.

Das Verhalten der beiden Flüssigkeiten ist völlig analog der Polymerisation und Condensation der Aldehyde, es läfst daher mit Sicherheit auf das Vorhandensein ungesättigter Molekel oder solcher mit doppelter Bindung der Kohlenstoffatome schließen.

Es lag nun nichts näher als der Versuch, das Verhalten des Vinyläthyl- und des Vinyläthers mit den in Frage stehenden Flüssigkeiten zu vergleichen.

Der von Wislicenus¹ zuerst dargestellte Vinyläthyläther wurde nach dessen Methode gewonnen, indem ein Volumen Dichloräther,  $\mathrm{CH_2ClCHClOC_2H_5}$ , mit 2 Vol. absoluten Alkohols 12 Stunden am Rückflußkühler gekocht und dann durch 2 Vol. Wasser das entstandene  $\mathrm{CH_2ClCH(OC_2H_5)_2}$ , Moncchloracetal, abgeschieden und durch Rektifi-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Annalen d. Chemie 192, p. 106.

kation gereinigt wurde. Dieses wurde dann in einer im Ölbade auf 130° bis 140° erhitzten Retorte, deren nach oben gerichteter Hals mit einem durch Eis gekühlten Kühlrohr und Vorlage verbunden war, mit metallischem Natrium behandelt. Durch fraktionierte Destillation der in der Vorlage verdichteten Flüssigkeit wurde der Vinyläthyläther als eine farblose, bei 34,5° bis 35,5° siedende Flüssigkeit von eigentümlichem an Äthyläther und Allylverbindungen erinnerndem Geruch gewonnen.

Dieser Vinyläthyläther gab mit der Quecksilberlösung einen starken, weißen, amorphen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen beim Erhitzen sich aufblähte, dagegen beim Kochen mit Kalilauge nicht das graue explosive Zersetzungsprodukt lieferte, sich daher anders verhielt, als die in Frage stehende Vinylverbindung aus dem Äthyläther. Auch unterschied sich die Zusammensetzung des auf diese Weise erhaltenen Niederschlags im Gehalt an Quecksilber und Chlor. Ebenso wie reiner verhielt sich der durch verdünnte Schwefelsäure zersetzte Äthylvinyläther.

Die Darstellung des Vinyläthers aus dem Vinylsulfid des Ol. Allii ursini<sup>1</sup> gelang uns nicht; ein Versuch, der aus Mangel an Material nicht wiederholt werden konnte.

Anders verhielt sich jedoch das Vinyljodid, welches nach Gustavson2 in nachstehender Weise gewonnen wurde. Äthylidenchlorid. CH3CHCl2, wurde durch Aluminiumjodid in Äthylidenjodid und dieses durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung in Vinyljodid übergeführt, wobei eine reichliche Acetvlenentwickelung stattfand. Der Inhalt des Kolbens wurde dann destilliert und das Destillat mit Wasser verdünnt, wobei eine kleine Menge eines farblosen Öls, C,H,J, ausfiel. Dieses sowohl wie das Destillat selbst reagierte stark auf die Quecksilberlösung. entstand sofort ein gelber Niederschlag, wahrscheinlich ein Oxyjodid des Quecksilbers, und als dieses rasch abfiltriert worden war, fiel ein vollständig weißer Niederschlag, welcher, mit Natronlauge gekocht, schwarz wurde und beim Erhitzen heftig explodierte. Aus dem alkalischen Filtrat fiel beim Übersättigen mit Säuren derselbe weiße Niederschlag, dessen Zusammensetzung schon früher beschrieben worden ist.

Es verhält sich daher das Vinyljodid und seine alkoholische Lösung gegen die Quecksilberlösung genau so wie der vinylhaltige Äthyläther.

<sup>1</sup> Untersuchung des äth. Öls von Allium ursinum von Semmler, l. c.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Liebig's Annalen 172, p. 173.

Diese Umsetzung des Vinyljodids kann doch wohl nur so stattgefunden haben, daß das Vinyljodid Jod an Quecksilber abtrat, dafür eine Hydroxylgruppe einwechselte und der Vinylalkohol im Entstehungsmoment mit der Quecksilberlösung die bekannte weiße Verbindung gab.

Hieraus ergibt sich mit Notwendigkeit der Schlufs, daß der in dem Äther enthaltene und auf die Quecksilberlösung wirkende Körper nur Vinylalkohol sein kann, welcher hier in seiner ätherischen Lösung eine größere Beständigkeit zeigt und die bekannte Umsetzung in die Äthylidengruppe nicht erfährt. Die weiße Fällung durch alkalische Quecksilbermonoxychloridlösung ist daher als ein Vinylquecksilberoxychlorid anzusprechen, dessen Bildung durch nachstehende Gleichung ausgedrückt wird:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ 2 \parallel \\ \text{CHOH} + 2 \text{HgOHgCl}_2 + 2 \text{HgCl}_2 + 2 \text{KHCO}_3 \\ \text{CH}_2 \\ = 2 \parallel \\ \text{CHOHgOHgHgCl}_2 + 2 \text{KCl} + 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2 \text{O}. \end{array}$$

Wir unterlassen es, hier die zahlreichen und mannigfach abgeänderten Versuche aufzuführen, durch welche wir diesen Begleiter des Äthers durch Umsetzung der im Rohspiritus enthaltenen Verbindungen zu gewinnen hofften. Wir erhielten ferner aus einem unreinen Aldehyd, aus dem Formaldehyd, dem Methylal, dem käuflichen Methylalkohol, dem nach Renard dargestellten Aldehydalkoholat, aus Äthylsulfat, dem Dichloräther und endlich aus den Produkten der Destillation des Barvum- und Natrium-Äthylsulfats durch Quecksilberlösung weiße Niederschläge, welche aber beim Behandeln mit Natronlauge das explosive Acetylenquecksilber nicht gaben. Andererseits haben wir uns durch vielfache Versuche überzeugt, daß reiner Acetaldehyd die Quecksilberlösung nicht fällt, während Paraldehyd sich dagegen anders ver-Aus diesem fällt Quecksilberlösung Vinylquecksilber mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften; es kann jedoch stets nur ein kleiner Bruchteil des Paraldehyds in diese Verbindung übergeführt werden, so dass die betreffende Vinylverbindung nur als ein Begleiter des Paraldehyds anzusehen ist und wahrscheinlich bei seiner Darstellung aus Aldehyd erst gebildet wird, was einer weiteren Untersuchung bedarf.

Endlich wurde noch einmal versucht, aus dem Vinyl-Quecksilberniederschlage die Vinylgruppe direkt durch Behandlung mit Salzsäure zu erhalten, wozu ca. 200 g desselben verwandt wurden.

Durch einen Vorversuch wurde festgestellt, daß, wenn die Lösung in 25 proz. Salzsäure mit Natriumcarbonat bis zur schwachen Alkalinität abgestumpft wurde, kein Niederschlag erschien, wohl aber fiel derselbe sofort, wenn wieder Quecksilbermonoxychloridlösung zugesetzt wurde, ein Beweis, daß der gesuchte Körper sich in der salzsauren Lösung befand, welche auch einen eigenartigen an Aldehyd erinnernden Geruch besaß.

Der Versuch einer Trennung desselben durch Destillation verliet jedoch resultatlos, teils entwich er als Gas, teils schien er sich zu polymerisieren, wie dies für die unsymmetrisch gelagerten Halogenderivate des Äthylens, hier also für das Vinylchlorid, charakteristisch ist.¹ Durch Ausschütteln der salzsauren Lösung mit Chloroform wurde zwar nicht eine Trennung erzielt, wohl aber gab die Lösung des gesuchten Körpers in Chloroform mit der Quecksilberlösung wiederum den weißen Niederschlag mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften.

### Oxydationsversuche des reinen Äthers.

Zu diesen Versuchen wurde Äther verwandt, welchem teils durch die Quecksilberoxychloridlösung, teils durch Phenylhydrazin die Vinylverbindung vollständig entzogen worden war.

Leitet man während längerer Zeit durch reinen Äther ozonhaltige Luft, so gibt er wieder mit Quecksilberlösung den weißen Niederschlag. Das Gleiche ist der Fall, wenn man ihn mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd unter öfterem Umschütteln, namentlich dem Licht ausgesetzt, längere Zeit stehen läßt.

Gießt man reinen Ather auf trockene Chromsäure oder auf eine konzentrierte Lösung derselben, so tritt unter Erwärmung eine heftige Reaktion und eine vollständige Reduktion der Chromsäure ein, denn der Rückstand löste sich in Salzsäure ohne jede Entwickelung von Chlor auf. Der vorher abdestillierte Äther gab eine reichliche Menge des weißen Quecksilberniederschlags mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften. Das in Kali unlösliche, schwärzlich-grüne Zersetzungsprodukt explodierte beim Erhitzen mit größter Heftigkeit.

Bei der Oxydation des Äthers durch Chromsäure oder durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure bildet sich zunächst stets die Vinylverbindung, aus dieser dann Essigsäure, sobald eine genügende Menge

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Beilstein, Handb. I, p. 182.

Chromsäure vorhanden ist, um den erforderlichen Sauerstoff abzugeben. Aldehyd konnte unter den Oxydationsprodukten nicht nachgewiesen werden.

Wiederholte Oxydationsversuche mit Chromsäure führten zu denselben Resultaten. Um das reaktionsfähige Produkt zu isolieren, wurde trockene Chromsäure in ein Destillationskölbehen gebracht und dieses mit einer gut gekühlten Vorlage verbunden. Wenn man nun reinen Äther tropfenweise zufließen läßt, so entsteht eine heftige Reaktion, durch welche die Destillation sofort eingeleitet wird. Hat die lebhafte Wechselwirkung aufgehört, so unterstützt man die Destillation durch ein laues Wasserbad, um den leicht flüchtigen Körper möglichst sofort nach seiner Bildung dem weiteren Einflufs einer Sauerstoffaufnahme zu entziehen. Bei gut geleiteter Operation riecht das Destillat fast gar nicht nach Äther, sondern besitzt einen eigenartigen, dem Aldehyd ähnlichen Geruch. Der Rückstand in der Retorte war eine feste, schwarze, stark aufgeblähte Masse, welche beim Zerreiben ein braunes Pulver gab. In einem Falle, nachdem der Kolben bereits seit einer halben Stunde sich abgeküht hatte, explodierte der Inhalt unter Entflammung und Bildung von grünem Chromoxyd. Es scheint also der Äther die Chromsäure bis zu Chromoxydul reduziert zu haben.

Die in diesen Versuchen erhaltenen Destillate wurden im Hempel'schen Apparat fraktioniert, wobei Fraktionen von 33°, 34° und 35 bis 36° zu gleichen Teilen erhalten wurden. Die Fraktionierung der Destillate wurde noch einmal wiederholt und das bei 33° Übergehende besonders aufgefangen.

Dieses Destillat war farblos, besaß aber einen stärkeren Geruch nach Äther als die früheren ersten Destillate, es bräunte nicht Kalilösung, schied kein Jod aus Jodkalium aus uud war neutral, Lackmuspapier wurde selbst nach dem Abdunsten nicht gerötet, dagegen lieferte es einen ungemein reichlichen Quecksilberniederschlag. Das spez. Gewicht betrug bei 150 0,723. Wiederholte Dampfdichte-Bestimmungen verliefen resultatlos; die vorliegende Flüssigkeit war augenscheinlich ein Gemisch verschiedener Verbindungen.

Die Oxydation des Athers erfolgt aber auch durch Vermittelung des atmosphärischen Sauerstoffs.

Ein völlig reiner, wiederholt über Phenylhydrazin rektifizierter, wasserfreier Äther vom spez. Gewicht 0,721 und Siedepunkt 34,5%, welcher keine Spur einer Einwirkung auf die alkalische Quecksilber-

lösung zeigte, völlig neutral war und Jodkalium nicht veränderte, wurde in nicht völlig gefüllter Flasche vom 1. Februar bis 9. April dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt.

Nach dieser Zeit gab derselbe Äther einen starken Niederschlag mit Quecksilberlösung und schied Jod aus Jodkalium aus, aber auch andere Reaktionen ließen keinen Zweifel an der Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd.

Chromsäure gab, wenn auch schwach, die bekannte blaue Färbung. Nach Zusatz von Guajakharztinktur und frisch bereitetem kalten Malzauszug wurde die Probe stark gebläut.

Indigolösung unter Zusatz von Ferrosulfat wurde sofort entfärbt. Jodkaliumstärkelösung wurde gebläut.

Kalilauge verhielt sich indifferent.

Ganz in derselben Weise ließ ein auf alkalische Quecksilberchloridlösung stark reagierender Äther, der längere Zeit über Wasser gestanden hatte, die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd zweifellos nachweisen und unterschied sich nur dadurch von dem ersteren, daß er auch von Kalilauge gelb gefärbt bezw. gebräunt wurde.

Dies Verhalten erklärt vielleicht die in der chemischen Litteratur vorhandenen Angaben über Explosionen beim Abdampfen von Äthyläther, welcher längere Zeit auf bewahrt worden war, so jene bereits erwähnte und von Schär¹ beschriebene Explosion beim Abdampfen von fetthaltigem Äther, ferner die vor kurzem in Münster² in der agrikultur-chemischen Versuchsstation erfolgte Explosion des öligen Rückstandes eines als rein bezogenen Äthers, eine Beobachtung von Picard³ etc. Es liegt aufserhalb der Grenzen dieser Arbeit, zu untersuchen, ob es sich hier nur um eine Konzentration des entstandenen Wasserstoffsuperoxyds handelt oder ob Äthylsuperoxyd  $(C_2H_5)_4O_3$  oder etwa das von Legler⁴ beschriebene und bei langsamer Verbrennung des Äthers entstehende Hexaoxymethylenhyperoxyd,  $(CH_2O)_6O_3 + 3H_2O$ , vorlag.

Es entsteht nun die Frage nach der Entstehung des Wasserstoffsuperoxyds im Äther und dessen Beziehung zur Vinylverbindung.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Archiv d. Pharm. 25, 1887.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Pharm. Zeit. 1889, p. 426.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Archiv des sciences phys. et natur., Genève. Chem. Centralbl. 1889, p. 418.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1885, 18, p. 3343.

Nachstehende Versuche bringen hier die Entscheidung.

Käuflicher Äther wurde in wiederholten Versuchen durch Schütteln mit wässeriger schwefliger Säure von Wasserstoffsuperoxyd befreit, dann mit Kalkmilch geschüttelt, entwässert und mit Phenylhydrazin destilliert. Der Äther war daher frei von Wasserstoffsuperoxyd und Vinylalkohol.

Die eine Hälfte dieses Äthers wurde trocken, die andere mit Wasser vermischt durch ungefähr drei Wochen in halbgefüllten Gefäßen dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Beide Ätherproben gaben nach dieser Zelt mit Chromsäure durch Blaufärbung Wasserstoffsuperoxyd und durch die alkalische Quecksilbermonoxychloridlösung die Anwesenheit der Vinylverbindung zu erkennen.

Wurde käuflicher Äther mit Chromsäurelösung vermischt, so trat nur eine äußerst schwache Blaufärbung ein, welche dagegen sehr deutlich und intensiv wurde, als dieses Gemisch kräftig mit Luft geschüttelt wurde.

Es entsteht daher das Wasserstoffsuperoxyd durch direkte Einwirkung des Lichts und des Sauerstoffs auf chemisch reinen Äthyläther, gleichzeitig aber auch die Vinylverbindung.

Die hier entstehende Vinylverbindung kann der Lage der Sache nach nur sein: Vinyläthyläther, Vinyläther oder Vinylalkohol.

Aus ersterem erhielten wir zwar, wie bereits erwähnt, durch die alkalische Quecksilberlösung einen weißen Niederschlag, der aber gegen Kaliumhydroxyd ein wesentlich verschiedenes Verhalten zeigte. Das Gleiche gilt vom Vinyläther. Es bleibt daher nur der Vinylalkohol übrig, welcher hier in seiner Lösung in Äther beständiger zu sein scheint.

Das gleichzeitige Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd und Vinylalkohol bei der Einwirkung von Luft und Licht auf Äthyläther erinnert lebhaft an die interessante Beobachtung von Schönbein, daß die Oxydation der Metalle durch Luft und Wasser stets eine Bildung von Wasserstoffsuperoxyd veranlaßt, ja es liegt sogar hier der vollständig analoge Prozeß vor. Beim Schütteln von gekörntem Zink in einer Flasche mit Luft und wenig Wasser entsteht neben Zinkhydroxyd stets Wasserstoffsuperoxyd. Traube¹ drückt diesen Prozeß in nachstehender Gleichung aus:

$$\operatorname{Zn} + \operatorname{OHH}_{OHH} + \operatorname{O}_{O} = \operatorname{Zn} \left\{ \operatorname{OH}_{OH} + \operatorname{HO}_{HO} \right\}.$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 15, 1882, p. 667.

Bei den bekannten Beziehungen des Ozons zum Äther und der Thatsache, daß sich neben Ozon stets Wasserstoffsuperoxyd bilde, sowie daß es uns gelungen ist, durch Einleiten ozonhaltiger Luft die Vinylverbindung im Äther zu erzeugen, dürfte die analoge Gleichung beim Athyläther nachstehende Form erhalten:

$$\left. \begin{smallmatrix} \mathrm{CH_3CH_2} \\ \mathrm{CH_3CH_2} \end{smallmatrix} \right\} \, \mathrm{O} \, + \, \mathrm{O_3} = \left. \begin{smallmatrix} \mathrm{CH_2CHOH} \\ \mathrm{CH_2CHOH} \end{smallmatrix} + \left. \begin{smallmatrix} \mathrm{HO} \\ \mathrm{HO} \end{smallmatrix} \right\}$$

Wir haben aber durch den direkten Versuch auch nachgewiesen, daß durch Behandlung von reinem Äther mit Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls Vinylalkohol entsteht und dieser Prozeß daher wohl in nachstehender Gleichung seinen Ausdruck findet:

$$\begin{smallmatrix} 3 & \mathrm{CH_3CH_2} \\ \mathrm{CH_3CH_2} \end{smallmatrix} \} O + 9 \ \mathrm{H_2O_2} = \begin{smallmatrix} 3 & \mathrm{CH_3CHOH} \\ 3 & \mathrm{CH_3CHOH} \end{smallmatrix} + 12 \ \mathrm{H_2O} + \mathrm{O_3},$$

wobei der wahrscheinlich als Ozon frei werdende Sauerstoff zur Oxydation weiterer Äthermolekel, vielleicht zur Bildung von Äthylperoxyd Verwendung findet.

Es stellt sich daher diese Oxydation als ein kontinuierlicher Vorgang dar, bei welchem das Wasserstoffsuperoxyd gerade so verbraucht wird, wie in dem Verhalten des Zinks gegen Luft und Wasser, und es ist daher nur natürlich, daß bei dieser Oxydation des Äthers das Wasserstoffsuperoxyd immer mehr zurücktritt, bei Lichtabschluß ganz verschwindet, während die Vinylverbindung hier beständiger ist und erst allmählich durch den atmosphärischen Sauerstoff ohne gleichzeitige Bildung von Wasserstoffsuperoxyd in Essigsäure übergeht, wie wir durch direkte Versuche bewiesen. Diese letztere Oxydation vollzieht sich wahrscheinlich in zwei Phasen, in deren ersterer die sekundäre Alkoholgruppe in die Carbonylgruppe verwandelt wird, während das Wasser im Moment seiner Entstehung mit der Gruppe CH<sub>2</sub>CO Essigsäure, CH<sub>3</sub>COOH, bildet.

Dafs bei der Oxydation des Äthers der Sauerstoff als Ozon wirkt, wird durch die Bildung des Äthylperoxyds,  $(C_2H_5)_4O_3$ , bewiesen, welches neben dem Wasserstoffsuperoxyd an den bereits früher erwähnten Ätherexplosionen sicher einen hervorragenden Anteil hat.

Wie aber erklärt sich die Bildung des Vinylalkohols und des Wasserstoffsuperoxyds bei der Bereitung des Äthers? Wir haben, wie früher erwähnt, bei der Darstellung des Äthers die einzelnen Fraktionen des Destillats gesondert aufgefangen und in allen durch die alkalische Quecksilberchloridlösung den Vinylquecksilberniederschlag erhalten. Die

geringen Mengen Luft, welche sich im Laufe der Darstellung im Destillationsapparat befinden oder mit denen das Destillat im Kühlapparat in Berührung kommt, werden zur Erklärung nicht ausreichen. Wir erinnern aber an die interessante Beobachtung von Richarz, daß bei Gegenwart von 70 proz. Schwefelsäure durch Überschwefelsäure oder Sulfurylsuperoxyd,  $SO_4$ , leicht Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Es wäre möglich, daß bei der Darstellung des Äthers aus Schwefelsäure und Alkohol die Bildung von  $SO_4$  nebenher läuft, woraus sich dann die Entstehung des  $H_2O_2$  und des Vinylalkohols leicht erklären würde, doch wäre der direkte Beweis dafür allerdings nur schwer zu führen.

Wir haben schliefslich noch unsere Ansicht über die chemische Struktur der Vinylquecksilberverbindung, dem Ausgangspunkt unserer vorstehenden Untersuchung, auszusprechen. Auf Grund ihrer Zusammensetzung, ihres ganzen chemischen Verhaltens und ihrer Zersetzungsprodukte haben wir ihr die Formel gegeben:

wobei wir bemerken, daß sie in ihrer Zusammensetzung nicht vereinzelt dasteht, sondern daß eine Anzahl analoger Verbindungen bekannt ist.

Kutscherow² hat in seiner Arbeit über die Einwirkung der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe auf Quecksilberoxyd und dessen Salze eine analoge Verbindung kennen gelehrt, indem er Allylen,  $C_3H_4$ , auf Quecksilberchlorid bei Gegenwart von Natriumcarbonat, also auf das ihm unbekannte Quecksilbermonoxychlorid in alkalischer Lösung einwirken ließ. Er drückt den Prozess in nachstehender Gleichung aus:

 $6\mathrm{HgCl_2} + 3\mathrm{H_2O} + 2\mathrm{C_3H_4} = 3\mathrm{HgCl_2}$  .  $3\mathrm{HgO}$  .  $2\mathrm{C_3H_4} + 6\mathrm{HCl}$  .

Durch Zersetzung des weißen krystallinischen Niederschlags mit Chlorwasserstoff erhielt er unter Mitwirkung der Elemente des Wassers Aceton in nachstehender Weise:

 $3 \mathrm{HgCl_2}$ .  $3 \mathrm{HgO}$ .  $2 \mathrm{C_3H_4} + 6 \mathrm{HCl} = 6 \mathrm{HgCl_2} + 2 \mathrm{CH_3COCH_3} + \mathrm{H_2O}$ . Durch Kaliumhydroxyd wird der weiße Niederschlag, dessen Formel Kutscherow auch  $3 \mathrm{HgCl_2}$ .  $\mathrm{HgO}$ .  $2 \mathrm{(C_3H_4HgO)}$  schreibt, nur gelb und successive ärmer an Chlor, ohne damit die Eigenschaft zu verlieren,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1889, Bd. 22, p. 1518.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1884, Bd. 17, p. 13.

mit Säuren Aceton zu geben. Die mit Kaliumhydroxyd behandelte Verbindung wurde auf ihre Explosivität nicht untersucht, sowie auch ihre weiteren Zersetzungsprodukte nicht festgestellt.

Hier wie in unserem und in einer ganzen Anzahl anderer von uns erwähnten Fällen stellt sich die Thatsache heraus, daß ungesättigte Kohlenwasserstoffe, oder vielmehr solche mit doppelter oder dreifacher Kohlenstoffbindung, und deren Hydroxylderivate mit alkalischer Quecksilbermonoxychloridlösung in Wasser unlösliche Verbindungen eingehen von wahrscheinlich analoger Zusammensetzung.

Nach unseren Beobachtungen erscheint die Annahme gerechtfertigt, daß der käufliche und der zu arzeneilichen Zwecken angewandte Äther stets Vinylalkohol und meist auch geringe Mengen Wasserstoffsuperoxyd enthält, während Acetaldehyd von uns nur ein einziges Mal in einem Rohäther beobachtet wurde.

Die Ausscheidung des Jods aus Jodkalium, besonders bei Gegenwart von Essigsäure, gehört nur dem Wasserstoffsuperoxyd an, während der Vinylalkohol die Bräunung durch Kaliumhydroxyd veranlaßt und eine saure Reaktion des Äthers von der aus dem Vinylalkohol entstandenen Essigsäure herrührt.

Da die Entstehung des Vinylalkohols und des Wasserstoffsupeoxyds im Äther durch Einwirkung von Licht bedingt wird und die Erfahrung gezeigt hat, daß reiner und wasserfreier Äther diese Veränderung in gleicher Weise erleidet, so erscheint die Forderung der Außbewahrung des Äthers im Dunkeln gerechtfertigt und seine pharmaceutische Brauchbarkeit genügend gewahrt, wenn er neutral reagiert, Jod aus Jodkalium nicht abscheidet und beim Schütteln mit Kaliumhydroxyd nicht gebräunt wird. Die Forderung, daß er mit alkalischer Quecksilbermonoxychloridlösung geschüttelt nach zwanzig bis vierzig Minuten keine weiße Trübung gebe, lassen wir dahingestellt.

Für photographische Zwecke und überall da, wo ein chemisch reiner Äther zur Verwendung gelangen soll, dürfte sich das Schütteln mit überschüssiger alkalischer Quecksilbermonoxychloridlösung, oder besser die Behandlung des Äthers mit Phenylhydrazin, 7 bis 9 g desselben auf 5 kg Äther, und nachherige Rektifikation empfehlen, auch die Behandlung des Äthers mit Kalilauge gibt gute Resultate und wird letztere bereits thatsüchlich zur Reinigung des Äthers angewandt.

#### Zusammenstellung der Resultate.

- 1. Vinylalkohol ist ein ständiger Begleiter des käuflichen Äthyläthers.
- 2. Vinylalkohol entsteht schon bei der Bereitung des Äthers, er ist Produkt der Oxydation des reinen Äthers durch atmosphärischen Sauerstoff unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, er entsteht aber auch durch Einwirkung der letzteren Verbindung, durch ozonisierten Sauerstoff, durch Chromsäure.
- 3. Der Vorgang der Oxydation des reinen Äthyläthers unter Bildung von Vinylalkokol und Wasserstoffsuperoxyd ist völlig analog der zuerst von Schönbein beobachteten Entstehung des Wasserstoffsuperoxyds bei der Oxydation des Zinks bei Gegenwart von Luft und Wasser.

$$\begin{aligned} &1. &Zn + \mathop{O}\limits_{O} \right\} + \mathop{HHO}\limits_{HHO} = Zn \left\{ \mathop{OH}\limits_{OH} + \mathop{HO}\limits_{HO} \right\} \\ &2. & \mathop{CH_3CH_2}\limits_{CH_2CH_2} \right\} O + O_3 = \mathop{CH_2CHOH}\limits_{CH_2CHOH} + \mathop{HO}\limits_{HO} \right\} \end{aligned}$$

- 4. Der Vinylalkohol wird aus dem Äther abgeschieden durch wiederholtes Schütteln mit Wasser, durch alkalische Quecksilbermonoxychloridlösung, durch Phenylhydrazin, durch Behandeln mit Brom und er wird zersetzt durch Kaliumhydroxyd.
- 5. Durch wiederholte Behandlung des Äthers und darauf folgende fraktionierte Destillation der wässerigen Lösung gelingt es, kleine Mengen nicht völlig reinen Vinylalkohols abzuscheiden.
- 6. Phenylhydrazin entzieht dem Äther den Vinylalkohol, indem sich ein symmetrisches sekundäres Hydrazid bildet,  $C_6H_5HN-NHC_2H_3$ , welches mit dem aus Acetaldehyd erhaltenen primären Hydrazid,  $C_6H_5HN-NCHCH_3$ , identisch oder vielleicht nur tautomer ist.
- 7. Alkalische Quecksilbermonoxychloridlösung entzieht dem Äther vollständig den Vinylalkohol, indem es diesen in die Verbindung

$$\begin{array}{c} \mathrm{CH_2} \\ \parallel \\ \mathrm{CHOHgOHgHgCl_2}, \end{array}$$

Vinylquecksilberoxychlorid, überführt.

- 8. Aus dieser Verbindung läßt sich die Vinylgruppe durch Säuren nicht unverändert abscheiden, es treten Polymerisationen mit stetig steigendenen Siedepunkt ein.
- 9. Diese in Wasser, Alkohol und Äther völlig unlösliche weiße Vinylquecksilberverbindung wird durch Kochen mit Kaliumhydroxyd Arch, d. Pharm, XXVII. Bds. 21, Heft.

zerlegt in dunkelgrünes, fast schwarzes, unlösliches Acetylenquecksilber,  $HC = CHgHg(OH)_2 + Hg_2(OH)_2$ , welches auf ca. 160° erhitzt auf das heftigste explodiert, und in einen weißen, in Kalilauge löslichen und daraus mit Säuren fällbaren Körper von der Zusammensetzung  $HC = CHgOHgCl_2$ , das Acetylenquecksilberoxychlorid. Die erstere schwarze Verbindung gibt ein krystallisiertes Acetat, aus welchem sie durch Kalilauge mit allen ihren und namentlich ihren explosiven Eigenschaften wieder unverändert abgeschieden wird.

- 10. Vinylquecksilberoxychlorid gibt beim Behandeln mit Brom Bromal und Bromoform, mit Jod Jodoform, sie scheidet aus Jodkalium Kaliumhydroxyd ab, gibt mit Schwefelwasserstoff wahrscheinlich zuerst Vinylsulthydrat, welches sich aber in Monothioaldehyd und  $\gamma$ -Trithioaldehyd umsetzt, durch Behandeln mit Schwefelammon entsteht Acetamid.
- 11. Bei ihrer Oxydation durch Chromsäure und Kaliumpermanganat entsteht neben Kohlensäure und geringen Mengen Ameisensäure als Hauptprodukt Essigsäure.
- 12. Die weiße Vinylquecksilberverbindung ist analog der Quecksilberverbindung, welche Kutscher ow durch Behandeln von Allylen mit alkalischer Quecksilberchloridlösung erhielt und welcher er die Formel  $3 \mathrm{HgCl}_2$ .  $3 \mathrm{HgO}$ .  $2 \mathrm{C}_3 \mathrm{H}_4$  gibt.
- 13, Die Gelbfärbung bezw. Bräunung des käuflichen Äthers durch Kaliumhydroxyd gehört dem Vinylalkohol an, während die Ausscheidung von Jod aus Jodkalium nicht durch den Vinylalkohol, sondern lediglich durch das vorhandene Wasserstoffsuperoxyd bedingt wird.

Breslau, im September 1889.

## B. Monatsbericht.

#### Pharmaceutische Chemie.

Reaktionen des Cocaïns. Die von M. Göldner angegebene Identitätsreaktion für Cocaïn hat sich bekanntlich nicht als solche, dagegen als eine äußerst empfindliche Reaktion auf Salpetersäure erwiesen (vergl. 1. Oktoberheft des Archivs). Inzwischen sind zwei andere Identitätsreaktionen bekannt gegeben worden, wovon die eine, die von O. Lerch und C. Schärger aufgefundene, darauf beruht, daß Cocaïn (wie auch

Cocaïnhydrochlorid) in wässeriger Lösung beim Kochen in Ecgonin, Benzoësäure und Methylalkohol gespalten wird nach der Gleichung

 $C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O = C_9H_{15}NO_3 + C_7H_6O_2 + CH_3OH.$ 

Zur Ausführung der Probe löst man Cocaïn oder Cocaïnhydrochlorid in Wasser und gibt zu der klaren Lösung 1 Tropfen Liquor Ferri sesquichlorati. Es tritt eine leichte gelbe Färbung ein, welche beim Kochen infolge der Bildung von Benzoësäure alsbald durch Orange in ein intensives Rot (etwas der Rhodaneisenfärbung vergleichbar) übergeht. Es könnte hierbei nur noch Benzoylecgonin in Frage kommen, dieses unterscheidet sich aber von vornherein dadurch vom Cocaïn, dass es in Äther nicht löslich ist, während Cocaïn sich leicht darin löst, und daß sein Schmelzpunkt bei 198° (? d. Ref.), der des Cocaïns dagegen bei 98° liegt. (Schweiz, Wochenschr, f. Pharm, 27, p. 293.)

Eine zweite Identitätsreaktion auf Cocaïn beschreibt D. Greitherr: Vermischt man einige Tropfen einer Cocaïnlösung mit 2 bis 3 ccm Chlorwasser und setzt 2 oder 3 Tropfen einer 5 proz. Palladiumchlorürlösung hinzu, so entsteht ein schön roter Niederschlag, der durch Wasser langsam zersetzt wird, in Alkohol und Äther unlöslich und in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron löslich ist. Analoge Versuche mit 70 anderen Alkaloiden zeigten diese Reaktion nicht; meistens blieb die Flüssigkeit unter verschiedenen Färbungen klar, oder es bildete sich ein schmutzig weißer oder blassroter Niederschlag. Die Reaktion ist so empfindlich, dass Spuren von Cocain nachgewiesen werden können. In solchen Fällen erfolgt die Ausscheidung unter öfterem Bewegen der Flüssigkeit nach wenigen Minuten, bei etwas größeren Mengen zeigt sich der charakteristische Niederschlag sofort. (Pharm. Zeit. 34, p. 617.)

Mit der sogenannten Ammoniakprobe von Maglacan hat G.Vulpius neuerdings einige Versuche gemacht. Versetzt man eine Lösung von 0,1 g Cocaïnhydrochlorid in 100 g Wasser mit ein paar Tropfen Ammoniaklösung und reibt die Gefäßwand kräftig mit einem Glasstabe, so soll bei reinem Cocain nach einiger Zeit eine reichliche Ausscheidung von Krystallflittern eintreten, während unreines Cocaïn nur eine milchige Trübung Worauf dieses verschiedene Verhalten beruht, ist noch nicht aufgeklärt, da es aber, wie Verfasser gefunden hat, Cocaïnsorten gibt, welche die Permanganat- und die Schwefelsäureprobe aushalten, auch in ihrer Wirkung vollständig befriedigen und doch die Maglacan'sche Ammoniakprobe nicht bestehen, so dürfte derselben ein großer Wert nicht beizumessen sein. (Pharm. Centralh. 30, p. 598.)

Über das natürliche Vorkommen von Cinnamylcocaïn in den Bei der fabrikmäßigen Verarbeitung von Cocaïn aus Blättern hatte F. Giesel schon früher amorphe Alkaloide isoliert, die gegen Kaliumpermanganat beständig sind (vergl. Archiv 224, p. 305) und die Liebermann als Isatropylcocaine (vergl. Archiv 226, p. 1027) erkannte. Aus der weitaus größeren Quantität der gegen Kaliumpermanganat unbeständigen Basen der Cocaïnrückstände sind aber einheitliche, chemisch reine Körper noch nicht isoliert worden. Dagegen fand Frankfeld in den Spaltsäuren dieser Basen reichliche Mengen Zimtsäure, die auf ein Vorhandensein von Cinnamylcocain schließen ließen, eine Vermutung, die auch von Liebermann infolge des Auftretens von Bittermandelöl bei der Oxydation von Rohcocaïn ausgesprochen worden war. Inzwischen war auch das Cinnamylcocain synthetisch dargestellt worden. F. Giesel ist es nun gelungen, Cinnamylcocaïn aus Blättern zu gewinnen, und zwar aus bestimmten Fraktionen der Rohbasen, die dasselbe in großer Menge und schönster Krystallisationsfähigkeit ergaben. Die Eigenschaften des natürlichen Cinnamylcocaïns stimmen mit denen des synthetischen überein; von Cocaïn unterscheidet es sich durch seinen höheren Schmelzpunkt (121°) und durch die Zersetzbarkeit mit Kaliumpermanganat unter Bildung von Bittermandelöl. Die Spaltung mit Salzsäure erfolgt quantitativ in Ecgonin und Zimtsäure. — Hiermit ist neben Cocaïn in den Cocablättern ein zweites krystallisierbares Alkaloid konstatiert, welches auch als Verunreinigung dem käuflichen Cocaïn anhaften, aber durch die Probe mit Permanganat leicht nachgewiesen werden kann. (Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 27, p. 315.)

Zur Prüfung der offizinellen Chemikalien auf Eisengehalt läfst die Pharmakopöe bekanntlich bald Rhodankalium, bald Ferrocyankalium oder Schwefelammonium oder Tannin benutzen. G. Vulpius hat eine größere Reihe von Versuchen gemacht, um die Schärfe, Verwendbarkeit und

Mängel der vier genannten Reagentien festzustellen.

Beim Rhodankalium zeigte sich, daß die Stärke der erhaltenen Reaktion beinahe mehr von der Menge des zugesetzten Reagens, als von der Größe des vorhandenen Eisengehaltes abhängt, so daß die Gefahr einer falschen Schätzung des Verunreinigungsgrades sehr nahe liegt, wenn man nicht regelmäßig einen namhaften Überschuss von Rhodankalium der überdies stets sauer zu machenden Lösung des Präparates zusetzt.

Die Verwendung von Schwefelammonium erfordert eine alkalische Lösung, was bei Prüfung von Säuren, besonders von Salzsäure, wenig angenehm ist. Bei der Prüfung der weinsauren Salze findet eine so merkliche Verzögerung des Eintritts der Reaktion statt, wenn es sich um sehr kleine Mengen Eisen handelt, daß sich die Anwendung des Schwefel-

ammoniums in diesem Falle sicherlich nicht empfiehlt.

Sehr beschränkte Brauchbarkeit besitzt das Tannin; in sauren Flüssigkeiten versagt das Reagens ganz, alkalische Flüssigkeiten aber werden schon an und für sich je nach ihrer Konzentration gelblich, rötlich oder bräunlich gefärbt, ganz abgesehen davon, daß die etwa erhaltene Eisenreaktion manchmal nachdunkelt, manchmal auch wieder verblaßt,

also unbeständig ist.

Dagegen erweist sich das Ferrocyankalium überall als brauchbar, denn die notwendige schwache Ansäuerung mit Salzsäure stöst bei keinem der hier in Frage kommenden Präparate auf Hindernisse. Vielfach wird diesem Reagens eine zu große Empfindlichkeit vorgeworfen; verdünnt man aber da, wo eine gelindere Beurteilung am Platze ist, die Lösung des zu prüfenden Präparates auf 1:50 und zieht stets nur eine sofort eintretende Blaufärbung in Betracht, so kann das Ferrocyankalium ganz allgemein zur Prüfung pharmaceutischer Chemikalien auf Eisen benutzt werden. Bei Prüfung von Zinksalzen ist das Reagens im Überschuß anzuwenden. (Ber. d. Naturf.-Vers. in Heidelberg.)

Bei Alkaloidbestimmungen in chlorophyllhaltigen Extrakten macht sich, wie H. Beckurts mitteilt, zunächst die Entfernung des Chlorophylls erforderlich, weil dasselbe zum Teil mit in den Chloroformauszug und weiter in die saure wässerige Lösung übergeht, so daß bei der Titration des Alkaloids die Endreaktion nicht genau erkannt werden kann. Die Entfernung des Chlorophylls gelingt leicht durch Überführung desselben in das Baryumsalz der Kyanophyllinsäure, welche man durch Ausfällen der grünen alkoholischen Auszüge mit Barytlösung erhält. Man verfährt in folgender Weise: 5 g des zu untersuchenden Extraktes werden in 50 ccm verdünntem Spiritus gelöst, mit etwas überschüssigem Barytwasser versetzt und auf 150 ccm aufgefüllt. Nach dem Absetzen wird filtriert und aus dem Filtrate der überschüssige Baryt durch Kohlensäure ausgefällt; 75 ccm des Filtrates, welche 2,5 g Extrakt entsprechen,

werden zur Syrupkonsistenz eingedampft, mit einer Mischung aus 6 ccm Wasser. 3 ccm Spiritus und 1 ccm Ammoniak aufgenommen, mit Chloroform ausgeschüttelt und die farblosen Chloroformauszüge in bekannter Weise weiter verarbeitet. Es ist, wie vergleichsweise angestellte Versuche ergeben haben, nicht zu fürchten, daß durch das Barytwasser ein

Teil der im Extrakt enthaltenen Alkaloide mit gefällt werde.

Ganz ähnlich wie bei den chlorophyllhaltigen Extrakten verhält es sich bei den mit Hilfe von Süfsholzpulver bereiteten trockenen Extrakten (Extracta sicca der Pharmakopöe); auch hier ist eine direkte Alkaloidbestimmung nicht möglich, denn das im Süfsholz enthaltene Glycyrrhizin geht mit den Alkaloiden in die Auszüge ein und färbt sich bei der Titration der sauren wässerigen Flüssigkeit gelbrot, so daß die Endreaktion ebenfalls nicht genau beobachtet werden kann. Aber auch das Glycyrrhizin lässt sich durch Barytwasser entfernen. Man zieht 5 g des zu untersuchenden Extraktes mit 100 ccm verdünntem Spiritus aus. filtriert 80 ccm ab, versetzt diese mit überschüssigem Barytwasser und füllt auf 150 ccm auf. Nach dem Absetzen wird filtriert, aus dem Filtrate wird das überschüssige Barythydrat mit Kohlensäure ausgefällt und mit 75 ccm des Filtrats, welche 2 g Extrakt entsprechen, in der oben beschriebenen Weise weiter verfahren. (Ber. d. Naturf.-Vers. in Heidelberg.)

Zur Prüfung des Ferrum reductum. Gelegentlich der Prüfung des Ferrum reductum beobachtete II. Beckurts eine stark alkalische Reaktion desselben; bei näherer Untersuchung des einen unangenehmen alkalischen Geschmack besitzenden Präparats ergab sich, daß es 2.12 Proz. Natriumcarbonat enthielt. Dies gab Veranlassung, weitere acht aus verschiedenen Quellen bezogene Proben von Ferrum reductum zu untersuchen, wobei sich herausstellte, das sämtliche Präparate mehr oder weniger Natriumcarbonat, und zwar von 0,141 bis 1,908 Proz., enthielten. Danach wäre die Prüfung des Ferrum reductum in der Richtung zu vervollständigen, daß verlangt würde, befeuchtetes rotes Lackmuspapier dürfte durch das Präparat nicht sofort gebläut werden. - Die Gegenwart des Natriumcarbonats im reduzierten Eisen rührt wahrscheinlich daher, daß das zu dessen Darstellung verwendete Eisenhydroxyd nicht mit Ammoniak, sondern mit Ätznatron gefällt und nicht sorgfältig genug ausgewaschen wurde. (Ber. d. Naturf.-Vers. in Heidelberg.)

Hydrargyrum oleïnicum. Die Bereitung dieses Präparats geschieht nach G. Vulpius am besten nach der im Dieterich'schen Manual gegebenen Vorschrift, bei aus dem Handel bezogenem Quecksilberoleat ist eine Wertbestimmung am Platze, um sich zu überzeugen, dass nicht zu viel freie Ölsäure oder irgend eine lösliche Seife oder die billigere Bleiseife, Bleipflaster, vorhanden sind. Wenn man 1 g des Quecksilber-oleats mit 10 g grobem Glaspulver und 20 g verdünntem Weingeist mischt und unter öfterem Umschütteln digeriert, so dürfen 10 g des Filtrats beim Verdunsten auf dem Wasserbade nicht mehr als 0,05 bis 0,06 g Rückstand hinterlassen; ein Mehr würde lösliche Seifen und ungehörige Mengen freier Ölsäure anzeigen. Wird 1 g des Quecksilberoleats mit 5 g offizineller Salpetersäure einige Minuten gekocht, so darf in dem nach dem Verdünnen gewonnenen Filtrat verdünnte Schwefelsäure keine Fällung von Bleisulfat hervorrufen. (Ber. d. Naturf.-Vers. in Heidelberg.)

Zur Prüfung des Opiums. Die von Flückiger (Archiv p. 721 ff.) neu aufgestellte, in der Hauptsache aber an seine frühere, in die Pharm. Germ. II aufgenommene, sich anschließende Methode zur Bestimmung des Morphingehaltes im Opium wird von E. Dieterich nicht günstig beurteilt. Derselbe tadelt zunächst, dass der Weingeistzusatz beibehalten worden ist, welcher, wie schon Geifsler, Schlickum, Beckurts u.s. w.

nachgewiesen und in reichem Masse analytisch belegt haben, insofern die Probe schädlich beeinflusst, als er einerseits Morphin im Opiumauszug zurückhält, andererseits die Ausscheidung von Kalksalzen bewirkt und sonach zu falschen Schlüssen über den Morphingehalt des untersuchten Opiums Veranlassung gibt. Als einen zweiten Fehler der Flückigerschen Methode betrachtet Dieterich das vorgeschriebene "Schütteln" der Mischung von Opiumauszug, Weingeist, Äther und Ammoniak, um so mehr, als Flückiger sich über die Dauer des Schüttelns nicht bestimmt ausspricht. "Je öfter man schüttelt", sagt Flückiger, "desto vollständiger, je weniger man schüttelt, desto schöner fällt das Morphin aus; man kann also nur einen Mittelweg einschlagen, der sich mit voller Bestimmtheit nicht vorschreiben läfst". An einer Reihe von Versuchen zeigt Dieterich, dass das Mass des Schüttelns von einem so eminenten Einfluss ist, dass die Morphinausbeute aus ein und demselben Opium um mehrere Prozente differieren kann, ja dass es überhaupt gar nicht möglich ist, mit diesem Verfahren nur annähernd so zuverlässige Resultate, wie sie die Helfenberger Methode (Archiv Bd. 224, p. 1023) gibt, zu erhalten.

Was nun die Abscheidung des Narkotins aus dem Opiumauszuge betrifft, in welcher Frage Flückiger und Dieterich ebenfalls weit auseinandergehen, so verwahrt sich Dieterich zunächst entschieden gegen die von Flückiger wiederholt ausgesprochene Behauptung, daß der durch Zusatz von Ammoniak zum Opiumauszug (behufs Abscheidung des Narkotins nach der Helfenberger Methode) bewirkte Niederschlag ein "rätselhafter" Niederschlag sei. Der Niederschlag ist ganz und gar nicht rätselhaft; er besteht vielmehr zum größten Teile aus Narkotin, wie Dieterich immer behauptet hat und wie derselbe durch Vorlage von aus diesem Niederschlage gewonnenem Narkotin in der Abteilung Pharmacie der Naturforscher-Versammlung in Heidelberg zweifellos darthun konnte. Flückiger bewirkt die Entfernung des Narkotins aus dem Opium nach seinem neuen Verfahren dadurch, daß er das zu prüfende Opiumpulver vorerst mit Chloroform-Äther extrahiert; nach den Versuchen von Dieterich kann jedoch in dieser Weise eine genügende Entziehung des Narkotins nicht bewerkstelligt werden. (Pharm. Centralh. 30, p. 602, und Ber. d. Naturf.-Vers. in Heidelberg.)

Salicylsulfonsäure als Eiweifsreagens. G. Roch hat in der Salicylsulfonsäure,  $C_6H_3 = \begin{array}{c} SO_3H \\ OH \\ COOH \end{array}$ , dem Produkte der Einwirkung von Schwefel-

säure auf Salicylsäure, ein sehr sicheres, scharfes und bequemes Reagens auf Eiweiß aufgefunden. Der aus reinen Eiweißlösungen erhaltene Niederschlag ist ein weißes Pulver von saurer Reaktion, welches, mit Eisenchloridlösung befeuchtet, die intensiv rote Färbung der Salicylsulfonsäure gibt; letztere scheint daher eine unlösliche Verbindung mit dem Eiweiß einzugehen, analog derjenigen, welche man mit Metaphosphorsäure erhält. Die Abscheidung des Eiweißes ist eine vollständige; 0,0005 g Eiweiß können in 10 ccm Flüssigkeit noch deutlich erkennbar nachgewiesen werden. — Zum Nachweise von Eiweiß im Harn genügt es, einige Krystalle der leicht löslichen Säure in einige Kubikcentimeter klaren Harns zu bringen und umzuschütteln; der Eintritt einer Trübung zeigt mit Sicherheit die Anwesenheit von Eiweiß an. Die Reaktion wird durch Harnstoff, Harnsäure, Pepton, Traubenzucker u. s. w. nicht beeinflußt. (Pharm. Centralh. 30, p. 549.)

Somnal. Unter diesem Namen bringt S. Radlauer ein von ihm dargestelltes neues Schlafmittel in den Handel. Somnal ist äthyliertes

Chloralurethan von der Formel C7H12Cl3O3N und wird aus Chloral. Alkohol und Urethan bereitet; es unterscheidet sich also von dem schon bekannten Chloralurethan durch einen Mehrgehalt von 2C und 4H. neue Präparat bezitzt einen Schmelzpunkt von 420 und siedet im Vakuum bei etwa 145°; durch Behandlung mit Silbernitrat wird es nicht verändert, ebensowenig durch Säuren. In Dosen von 2 g, am besten als Mixtur mit Zusatz von Succus Liquiritae gereicht, bewirkt das Somnal bald nach dem Einnehmen einen sechs- bis achtstündigen ruhigen Schlaf: es soll weder auf die Verdauung, noch auf den Puls, die Atmung und die Temperatur einen Einfluss ausüben und würde somit die guten Eigenschaften von Chloralhydrat und Urethan in sich vereinigen, ohne deren üble Nebenwirkungen zu besitzen. (Pharm. Zeit. 34, p. 611.)

Über Spiritus Formicarum. H. Beckurts hat gefunden, daß in dem nach Vorschrift der Pharm. Germ. H. durch Mischen von 70 Teilen Spiritus, 26 Teilen Wasser und 4 Teilen Ameisensäure hergestellten Ameisenspiritus ziemlich bald nach seiner Herstellung ein erheblicher Teil der Ameisensäure in Berührung mit dem Spiritus in Ameisenäther übergeht. Die Bestimmung der freien und der als Ester gebundenen Säure in dem Präparat geschieht am besten auf alkalimetrischem Wege. und zwar der letzteren durch Kochen mit Kalilauge und Zurücktitrieren mit Salzsäure. In einem Falle verbrauchte ein frisch gemischter Ameisenspiritus in 10 ccm zur Bindung der freien Säure 21,2 ccm 1/10-Normalkalilauge (entsprechend 3,990 Proz. Ameisensäure); drei Wochen später wurden zur Bindung der freien Säure nur 12,3 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-Normalkalilauge (entsprechend 2,263 Proz. Ameisensäure) verbraucht, während 1,030 Proz. Ameisensäure in Form von Ester nachgewiesen wurden. Ähnliche Resultate wurden bei Untersuchung von fünf weiteren Proben Ameisenspiritus erhalten. Die ganze Menge der Ameisensäure geht, auch bei längerer Aufbewahrung, nicht in den Ester über, vielmehr bleibt das schon einige Wochen nach der Mischung entständene Verhältnis zwischen freier Säure und Ameisenäther bestehen; auch scheint es, als ob ein kleiner Teil der Ameisensäure, vermutlich in Folge Oxydation zu Kohlensäure und Wasser, überhaupt verloren ginge. (Ber. d. Naturf.-Vers. in Heidelberg.)

Zum Nachweis des gewöhnlichen Terpentins im Lärchenterpentin (venetian, Terpentin) eignet sich nach E. Hirschsohn die von anderer Seite hierzu empfohlene Höbl'sche Verseifungsmethode nicht, weil die hierbei resultierenden Säurezahlen und Esterzahlen sowohl beim gewöhnlichen Terpentin wie auch beim Lärchenterpentin außerordentlich variieren. Dagegen hat E. Hirschsohn in dem Verhalten des Terpentins zu Ammoniakflüssigkeit ein Mittel gefunden, welches nicht nur die sichere Unterscheidung der beiden Terpentine, sondern bis zu einem gewissen Grade auch den Nachweis des gewöhnlichen Terpentins im Lärchen-

terpentin ermöglicht.

Übergiesst man eine kleine Menge des gewöhnlichen Terpentins in einem Reagenzglase mit Salmiakgeist von 0,96 spez. Gewicht, so verteilt sich der Terpentin nach und nach in der Flüssigkeit zu einer Milch; behandelt man in der gleichen Weise den Lärchenterpentin, so bleibt die Flüssigkeit klar. Versucht man, den Terpentin mit einem Glasstäbchen in der Ammoniakflüssigkeit zu verteilen, so beobachtet man, wie der Lärchenterpentin sich anfangs, scheinbar ohne Veränderung, wie eine ölige Masse in der wässerigen Flüssigkeit verhält, um beim weiteren Rühren allmählich in eine halbfeste, farblose, undurchsichtige Masse überzugehen, wobei die Flüssigkeit nur eine schwache Trübung zeigt; der gewöhnliche Terpentin dagegen zergeht sofort und bildet eine Milch,

welche nach kurzer Zeit zu einer Gallerte erstarrt, namentlich wenn auf 1 Teil Terpentin etwa 5 Teile Salmiakgeist genommen worden waren. Lärchenterpentin mit 50 Proz. gewöhnlichen Terpentins vertheilt sich sehr leicht im Salmiakgeist, die Mischung wird nach etwa 5 Minuten fest und beim Einstecken in kochendes Wasser klar; eine Mischung mit 30 Proz. gewöhnlichen Terpentins verteilt sich ebenfalls leicht, wird nach etwa 10 Minuten fest und im Wasserbade klar; mit 20 Proz. gewöhnlichen Terpentins versetzt, zergeht die Probe ziemlich leicht zur Milch, wird nicht fest, aber im Wasserbade klar; Beimengungen von weniger als 20 Proz. des gewöhnlichen Terpentins lassen sich jedoch nur nachweisen, wenn man einen unzweifelhaft reinen Lärchenterpentin zum Vergleich bei der Hand hat.

Mischungen von Lärchenterpentin mit nicht weniger als 30 Proz. gewöhnlichen Terpentins lassen sich auch einigermaßen sicher mit 80 proz. Alkohol erkennen. Wird nämlich 1 Teil Terpentin mit 3 Teilen Alkohol übergossen und geschüttelt, so entsteht beim Lärchenterpentin eine fast klare Lösung, während vom gewöhnlichen Terpentin sich über die Hälfte des angewandten Quantums nach kurzer Zeit abscheidet. (Pharm. Zeit. für Rufsl, 36, p. 561.)

Chinapflanzung in Java. Der Bericht des Direktors der Chinapflanzungen auf Java, van Romunde, über das erste Quartal 1889 ergibt, daß im vergangenen Jahre insgesammt 370 899,5 kg Rinde angesammelt wurden, wovon 1109 kg für den Militärsanitätsdienst im Lande verwendet wurden, während das andere Quantum zum Verkauf nach Holland abgeliefert wurde.

Die Ernte des ersten Vierteljahres 1889 beträgt 87 500 kg, wovon bis zum Ende 40739 kg nach Tandjong-Priok angeliefert worden sind. (Nederl, Tijdschr, voor Pharm., Chem. en Toxikol, 1889, p. 259.) C. J.

## Toxikologische Notizen.

Eine Verwechselung des als Anästheticum vielfach mit gutem Erfolg benutzten Äthylbromids CH<sub>3</sub> — CH<sub>2</sub>Br mit Äthylenbromid CH<sub>2</sub>Br — CH<sub>2</sub>Br hat den Tod des Patienten zur Folge gehabt. Offenbar hatte der Arzt beabsichtigt, das erstere zu verordnen; aus den vor Gericht gemachten Aussagen geht hervor, dass sowohl Arzt wie Apotheker über den Unterschied von Äthylbromid und Äthylenbromid vollständig im unklaren waren. Für medizinische Zwecke ist das Bromäthyl allein brauchbar! Das Äthylum bromatum, Bromäthyl, Äthylbromyd CH3 - CH2Br ist eine farblose, leicht bewegliche, nicht leicht entzündliche Flüssigkeit von süßlichem chloroformähnlichen Geruch, unlöslich in Wasser, mit Alkohol, Äther, Chloroform, Fetten und ätherischen Ölen in allen Verhältnissen mischbar und bei 00 nicht erstarrend, mit einem spez. Gewicht von 1,38-1,39 bei 150 C., der Siedepunkt liegt zwischen 38-39° C. - Ein gefärbtes oder stechend unangenehm riechendes Präparat ist für medizinische Zwecke nicht anwendbar. Mit gleichem Volumen destillierten Wassers geschüttelt, darf es letzterem keine saure Reaktion erteilen, sich mit dem gleichen Volumen reiner konzentrierter Schwefelsäure versetzt innerhalb 24 Stunden nicht färben. Wenn man einige Tropfen Äthylbromid in eine 3 cm hohe Schicht von Jodkaliumlösung langsam einfallen läßt, so dürfen diese sich zu Boden setzenden Tropfen keine violette Färbung zeigen (B. Fischer). Da es sich unter dem Einfluss des Lichtes und der Luft leicht zersetzt, so ist seine Aufbewahrung in kleinen, vollgefüllten, gut verschlossenen Flaschen von braunem Glase geboten.

Das Äthylenum bromatum, Åthylenbromid CH<sub>2</sub>Br — CH<sub>2</sub>Br besitzt ein spez. Gewicht von 2,18, siedet bei 131,6° C. und erstarrt bei 0° zu einer Krystallmasse. (Durch Therap. Monatsh. 1889, 8. Vergl. p. 228.)

Über das Wesen der Blausäurevergiftung. Von Dr. J. Geppert. Bekanntlich erfolgt der Tod bei Vergiftung mit Blausäure unter dem charakteristischen Bilde des Erstickungstodes, dennoch fliefst während solcher Vergiftung das Venenblut hellrot, aus welchem Umstande doch zu schliefsen ist, daße es viel mehr Sauerstoff enthält als sonst. Ferner muß die Entstehung einer Cyan-Hämoglobinvergiftung als ausgeschlossen betrachtet werden.

Da frühere Versuche von Gäthgens zu keinem Resultat geführt, hat Verfasser eine Reihe von bez. Untersuchungen unternommen, welche ihn zu folgenden Ergebnissen gelangen ließen:

Die Symptome der Vergiftung werden eingeleitet durch eine Vermehrung der Atmungsgröße aufs Doppelte bis Dreifache. Wenn sich das Reizungsstadium bis zu Krämpfen gesteigert hat, so hat mit der Dyspnoë auch die Atmungsgröße ihr Maximum (das Sieben- bis Zehnfache des Normalen) erreicht, um mit Eintritt der Lähmung und dem Herabgehen der Temperatur rasch und tief zu sinken. — Geht die Vergiftung vorüber, so folgt der Lähmung wieder ein Krampfstadium, ein Steigen der Atemgröße, die erst bei wiedererlangtem Wohlbefinden endlich wieder zur Norm abfällt. Bei Einspritzung des Giftes ins Blut verläuft die Vergiftung viel stürmischer und rascher. Die Messungen des Sauerstoffverbrauches während der Vergiftung haben zunächst ein geringes Ansteigen desselben im Beginn des ersten Stadiums ergeben (z. B. Verbrauch im Ruhestande normal 21, bei der Vergiftung 26,7 cm Sauerstoff für die Minute), im weiteren Verlaufe des ersten Stadiums aber läßt sich fast konstant eine beträchtliche Abnahme des Sauerstoffverbrauches feststellen (z. B. normal 33,1, bei der Vergiftung 18,6 cm pro Minute). Bei vorübergehender Vergiftung bemerkt man nach dem Abfall wieder ein Ansteigen, das wieder zur Norm absinkt (z. B. Hund: normal 39,7; erste Periode 80 bis 53,2; zweite Periode 26,7; dann Rückkehr zur Norm von 60,6 bis 53,2 herab zum Verbrauch von 39,3). Das nun folgende Krampfstadium wird durch eine geringe Steigerung des Sauerstoffverbrauches eingeleitet (z. B. normal 65,4, bei schwachen Krämpfen 28,8); ein in vollen Krämpfen liegendes Tier verbraucht aber bedeutend weniger Sauerstoff als ein ruhendes normales (z. B. normal 20,8; Krämpfe 13,6). Dies ist um so auffallender, als ein gesundes tetanisiertes Tier einen großen Sauerstoffmehrverbrauch aufweist (Hund normal 68; unvergiftet tetanisiert 327; vergiftet tetanisiert 101 cm pro

Demnach lähmt die Blausäure die Fähigkeit des Muskels, bei der Zusammenziehung mehr Sauerstoff an sich zu reißen. Im Lähmungsstadium steht der Sauerstoffverbrauch auch niedriger als in der Norm,

doch vergleichsweise hoch gegenüber dem Krankheitsstadium

Die Untersuchungen über das Verhalten der Kohlensäure ergaben einen Gehaltsrückgang sowohl im arteriellen als auch im venösen Blute; da bei einer Vergiftung die im Körper angehäufte Kohlensäure ausgetrieben

wird, so wird offenbar weniger gebildet wie ausgeschieden.

Die Blausäurevergiftung ist eine innere Erstickung der Organe bei Gegenwart überschüssigen Sauerstoffs. Die Schwere und Raschheit der nervösen Symptome, die mit den Störungen im Gaswechselprozesse nicht Schritt halten, erklärt Geppert durch die Annahme einer Oxydationshemmung auch im Centralnervensystem. Die Ursache der Störung der Verbrennung im Körper liegt nach dem Verfasser in der direkten Einwirkung der

Blausäure auf den Muskel, der trotz mangelnder Sauerstoffversorgung

dennoch zu funktionieren imstande ist (Krämpfe).

Selbstverständlich kann man über den Grund dieser eigentümlichen Wirkung der Blausäure nur hypothetisch urteilen. Sie wirkt hier vielleicht ähnlich wie bei manchen chemischen Prozessen, die sie durch ihre Dazwischenkunft aufhält; so gibt z. B. Jodsäure bei Gegenwart von Blausäure unter sonst geeigneten Bedingungen an Ameisensäure nichts ab, und könnte man auf ein ähnliches Verhalten anderer hoch oxydierter Substanzen im vergifteten Körper schließen, die ihren Sauerstoff nicht, wie unter normalen Bedingungen, an oxydierbare Verbindungen abzugeben imstande sind. (Durch Med. chirurg. Rundschau 1889, 18.)

## Therapeutische Notizen.

Über Hyoscin. Von Dr. S. Rabow. Das Hyoscin wurde 1880 von Ladenburg aus der bei der Hyoscyaminbereitung aus Bilsenkraut zurückbleibenden Mutterlauge gewonnen und von Edlefsen und Illing, Gnauck, Hirschberg, Emmert, Fraentzel u. a. als salzsaures und jodwasserstoffsaures Salz therapeutisch verwendet, ohne in weiteren Kreisen Beachtung zu finden. Erst seitdem Kobert und Sohrt auf Grund ihrer experimentellen und klinischen Untersuchungen auf den großen Wert dieses Mittels bei der Behandlung verschiedener Affektionen des centralen Nervensystems aufmerksam gemacht, ferner auch Erb in verschiedenen Fällen seine Wirkung beobachtet hatte, ist sein Wert ziemlich allgemein erkannt worden und wird es vornehmlich als ein Mittel ersten Ranges für die Beruhigung aufgeregter, chronischer Geisteskranker angesehen. In solchen Fällen wird es in der Form von

> Rp. Hyoscini hydrojod. . . 0,01 Aquae destillatae . . . 10,00

und zwar 1/3 mg = 8 Tropfen davon als erste Dosis in Wasser, Milch oder Wein gegeben. - Bei nicht mehr als 0,002 pro die treten beängstigende Erscheinungen, wie Schwindel, Blässe etc., nicht auf.

Thiocamf, ein neues Desinfektionsmittel, nach Prof. Emerson Reynold das Produkt der Einwirkung von schwefliger Säure auf Camphor, ist eine Flüssigkeit, welche sich in verschlossenen Gefäßen unverändert hält, dagegen in dünnen Schichten der freien Luft ausgesetzt stetig schweflige Säure entwickelt und sollen ca. 170 g 20 l dieses Gases ausgeben.

Das Präparat ist gleichsam eine ohne Anwendung von Druck und Kälte verflüssigte schweflige Säure und gestattet in einfachster Weise, durch Ausgießen in flache Schalen beliebige Mengen gasförmiger schwefliger Säure behufs Desinfizierung abgeschlossener Räume zu entwickeln.

#### Haarwasser:

Rp. Spir. saponati Aquae coloniensis . āā. 100,0 Tinct. Chinae comp. . . 2,0.

#### Migränepulver nach Dr. Hammerschlag:

Rp. Coffeïni citrici . . . . . . 1,0 Phenacetini . . . . . . . . . 2,0 

Div. in part. acq. X. - D. ad caps. amyl. - S. Alle zwei Stunden eine Kapsel zu nehmen.

#### Zahnschmerzbalsam:

Rp. Extracti Opii
Camphorae tritae
Balsami Peruviani . āā. 0,5
Mastichis . . . . . 1,0
Chloroformii . . . . 10,0.

S. Mit dieser Lösung befeuchtete Watte in den Zahn zu legen. (Durch Therap. Monatsh. 1889, 8.)

Über ein neues Bandwurmmittel. Von Dr. M. Kaiser. Verfasser empfiehlt, da angeblich die meisten Bandwurmmittel häufig fehlschlagen und nur im frisch bereiteten Zustande mit einiger Sicherheit wirken, folgende Mischung:

| bei kräftigen Personen: | bei schwächlichen Personen: |
|-------------------------|-----------------------------|
| Rp. Ol. Crotonis 1 gtt. | Rp. Ol. Crotonis 1 gtt.     |
| Chloroformii 4,0        | Chloroformii 2,0            |
| Glycerini 40,0          | Ol. Ricini 2,0              |

und läfst die Hälfte auf einmal, die zweite in einer halben Stunde nehmen, nach dem Tags vorher eine leichte Diät beobachtet worden war. Die Wirkung des Mittels soll, bei nicht unangenehmem Geschmack, eine ganz zuverlässige sein.

Über die therapeutische Wirkung des Phenacetins und Thallius. Von Dr. Tripold. Verfasser hat die Wirkungen des Phenacetins und Thallins auf den kindlichen Organismus geprüft und gefunden, daß das erstere in Dosen von 0,1 bis 0,4 g eine krättige antipyretische Wirkung entfaltet und die Temperatur um durchschnittlich 1,2 bis 3° C. herabsetzt. Es kommen aber als unangenehme Nebenwirkungen Cyanose und hochgradige Schweißsekretion, zuweilen auch leichte Collapserscheinungen in Betracht. Die gereichte Dosis des Thallins schwankte (aus Vorsicht) zwischen 0,035 bis 0,3 g und die Temperaturherabsetzung betrug nach 2 Stunden 1,1 bis 3,5° C. Die Dauer der Thallinwirkung bleibt hinter der Phenacetinwirkung zurück, die bei ersterem beobachteten Nebenerscheinungen kommen auch bei letzterem öfters vor. (Durch Med.-chirurg. Rundschau 1889, 16.)

Das Aluminium acetico-tartarieum wird von A. Holste infolge seiner Versuche in der Universitätspoliklinik für Ohrenkrankheiten in Göttingen empfohlen, Es sei ein Mittel, welches neben der stark adstringierenden eine energisch desinfizierende Wirkung entfalte, ohne die toxischen Eigenschaften der übrigen Antiseptica zu besitzen.

Ammonium chloratum gegen Neuralgie empfiehlt F. Greene als ein ebenso einfaches wie wertvolles Mittel. Dosis 1,2 g. (Durch Med.-chirurg. Rundschau 1889, 17.)

Über die Einatmung auf 200° erhitzter Luft mittels des von Dr. Weigert zur Heilung der Phthisis konstruierten Apparates. Von Dr. Ugolino Mosso und Dr. Alippio Rondolli. Die Verfasser haben, von der Voraussetzung ausgehend, daß die mittels des Weigert'schen Apparates eingeleitete heiße Luft einen großen Teil ihrer Wärme zur Verwandlung des Wassers der Schleimhäute der Luftwege in Dampf verlieren müsse, sowohl an Apparaten wie am tierischen Organismus festzustellen versucht, wie heiß die ursprünglich auf 200° erhitzte Luft in das Innere der Lungen eindringt. Zunächst leiteten sie die erhitzte Luft durch eine Kammer, die aus zwei gut passenden, aneinandergelegten

Trichtern gebildet wurde und in der sich ein mit Wasser genetztes Stück Gaze befand. Ein im Innenraum angebrachtes Thermometer zeigte, obwohl die auf 210° C. erhitzte Luft 11 Minuten lang hindurch geleitet war, kaum 27°. Bei einem zweiten Versuche führten die Verfasser einem großen Hunde ein Maximalthermometer in die Trachea ein und ließen ihn, nachdem sie die Wunde geschlossen hatten, die im Weigert'schen Apparate erhitzte Luft durch einen hermetisch schliefsenden Maulkorb aus Gummi durch 15 Minuten einatmen. Es zeigte das erwähnte Thermometer kaum 39,3° C., während das in das Rektum eingeführte 39.8°C. aufwies. Ein zwischen den Stimmbändern angebrachtes Thermometer zeigte bei Einatmung einer auf 160° erhitzten Luft nach 15 Minuten 38°, während das im Rektum eingeführte 39° anzeigte. Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die Temperatur in der Nähe der Bronchien bei Hunden, welche man überhitzte Luft einatmen läfst, sich nicht erhöht. sondern sogar im Vergleich mit der Rektaltemperatur niedriger bleibt, und dass der Kontakt mit der Schleimhaut der obersten Teile der Luftwege genügt, um die Temperatur auf eine niedrigere als die des Blutes zu bringen. Wenn die Behauptung Weigert's richtig ist, dass mit seinem Apparate die Luft heifs in die Lungen eindringt und dieselben noch bei einer Temperatur von über 450 verläfst, so müßte die von einem solche heiße Luft einatmenden Menschen ausgeschiedene Wasserdampfmenge größer sein als in normalem Zustande. Die Verfasser stellten dagegen mit Hilfe einer sehr empfindlichen Wage fest, dass bei Einatmung von überhitzter Luft der Wasserdampfverlust sogar um 10 g geringer war, wie der in gleicher Zeit bei Einatmung von Zimmerluft entstehende. Durch Einführung eines Thermometers in die Karotis eines Hundes während des Einatmens von heißer Luft konstatierten die Verfasser, daß sich die Bluttemperatur von 37,9 auf 38,4° erhöhte, dass sie konstant mit 0,4 bis 0.5 unter jener des Rektums blieb und dass die Hitze keinen Einflus auf die Körpertemperatur gewann. (Durch D. med. Wochenschr. 1889, 27.)

Über die Behandlung des Alkoholismus mit Strychnin. S. Jaroschewskji, Verfasser hat schon im Jahre 1885 die Behandlung des Alkoholismus warm empfohlen, und seit dieser Zeit haben zahlreiche Versuche das günstige Urteil desselben über dieses Mittel bestätigt. Wo Misserfolge eintraten, sind sie, nach des Verfassers Meinung, eine Folge der mangelhaften Behandlungsmethode. Die Behandlung müsse konsequent und mit Geduld durchgeführt werden: sie erfordere in manchen Fällen viel Zeit, aber das Strychnin besitze die Eigenschaften, die beginnenden zerstörenden Prozesse in den Geweben eines Alkoholikers zum Stillstand zu bringen. Die Behandlung ist folgende: im Laufe von 10 Tagen erhält der Patient pro die 0,002 g Strychnin durch subcutane Injektion, darauf folgt die innere Darreichung von Pillen zu je 0,0016 g Strychnin zweimal täglich, und zwar bisweilen 2 bis 5 Monate lang, wobei dann Abschwellung der vergrösserten Leber eintritt und die Empfindlichkeit im Darmtraktus und das Erbrechen nachlassen.

#### Vom Auslande.

Über Wintergrünöl und Birkenöl liegen, wertvolle Untersachungen von H. Trimble und H. Schroeter vor. Bei beiden Olen war man bisher der Ansicht, dass sie in ihren physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich seien und beide Salicylsäure-Methylester enthielten. Die genannten Forscher haben 2 Wintergrünöle und 2 Birkenöle eingehend geprüft und geben wir die Resultate im folgenden wieder:

#### 1. Physikalische Eigenschaften.

Dieselben geben wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, keine Anhaltspunkte zur Unterscheidung des Wintergrünöles von dem Birkenöle.

|     |              |  |  |  |  | Stedehankt    | chez. | Gewicht be |
|-----|--------------|--|--|--|--|---------------|-------|------------|
| I.  | Wintergrünöl |  |  |  |  | $216^{\circ}$ |       | 1,1838     |
|     | Birkenöl     |  |  |  |  |               |       | 1,1840     |
|     | Wintergrünöl |  |  |  |  |               |       | 1,1845     |
| IV. | Birkenöl     |  |  |  |  | $217^{\circ}$ |       | 1.1840     |

#### 2. Chemische Zusammensetzung.

Die Öle wurden nach Lloyd's Methode verseift, indem man sie in konzentrierte auf 82°C. erwärmte Kaliumhydrat-Lösung gofs und die Mischung eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmte. Von jedem der Ölmuster wurden auf diese Weise 800 g verseift und die klare Lösung dreimal mit Petroläther ausgeschüttelt, so daß die wässerige Flüssigkeit nach Verjagung des noch anhaftenden Petroläthers geruchlos war.

#### a) Untersuchung der Kohlenwasserstoffe:

Der Petroläther-Auszug hinterliefs nach Verjagung des Petroläthers

bei Wintergrünöl . . . . 0,3 Proz. Birkenöl . . . . . 0,447 "

Diese Produkte — von Cahours Gaultherilen genannt — waren bei beiden Ölen ähnlich im Geruche und erstarrten beim Abkühlen; bei Wintergrünöl schmolz das Produkt bei 10°C. und war klar bei 15°C.; die Kohlenwasserstoffe des Birkenöles schmolzen nicht unter 18° und wurden wenig über dieser Temperatur klar. Der Siedepunkt der Kohlenwasserstoffe beider Öle lag nahe bei 200°C., ohne Hinterlassung eines Rückstandes verflüchtigten sich dieselben, Salicylsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe:

a) von Wintergrünöl:

 $0.0981 \text{ g} = 0.3122 \text{ CO}_2 \text{ und } 0.1048 \text{ H}_2\text{O}.$ 

| Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> | Gefunden: |
|---|-----------|
| C 88,23                                       | C 86,79   |
| H 11,77                                       | H 11.87   |
| 100,00.                                       | 98,66.    |

Dampfdichte: 0,09 g verdrängten 11,6 ccm Luft.

Berechnet für  $C_{15}H_{24}$  . . . . . 7,07 Gefunden . . . . . . . I. 6,73, II. 6,90.

b) von Birkenöl:

 $0.1142 \text{ g} = 0.366 \text{ CO}_2 \text{ und } 0.1201 \text{ H}_2\text{O}.$ 

| Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> | Gefunden: |
|---|-----------|
| C 88,23                                       | C 87,41   |
| Н 11,77                                       | H 11,69   |
| 100.00  | 99.10.    |

Dampfdichte: 0,1121 g verdrängten 14 ccm Luft.

Berechnet für  $C_{15}H_{24}$  ... 7,07 Gefunden ... 6,95.

Die Resultate beweisen das Vorhandensein von Gaultherilen im Wintergrünöle wie im Birkenöle, ferner, daß das Gaultherilen ein Sesquiterpen der Formel  $C_{15}H_{24}$  ist.

#### b) Untersuchung der Säuren:

Die Ölseifen wurden mit Salzsäure im Überschus versetzt, der Niederschlag gereinigt durch Umkrystallisation und bei 60°C. getrocknet. Die gepulverte Masse wurde hierauf dreimal mit Petroläther behandelt, welcher die Salicylsäure aufnahm, die aber nach Einengung auskrystallisierte. Die Petroläther-Mutterlauge hinterließ nach dem Eindampfen zur Trockne einen krystallinischen Rückstand, der durch Ferrichlorid nur minimal violett gefärbt wurde und nach Umkrystallisation ein bei 124°C. (bei Birkenöl) bezw. 125°C. (bei Wintergrünöl) schmelzendes Produkt lieferte, welches durch Elementaranalyse als Benzoesäure erkannt wurde.

Der vom Gaultherilen sowie Salicyl- und Benzoësäure befreite Ölrückstand gab bei Destillation (bei Birkenöl wie Wintergrünöl) einen zwischen 67 und 73 °C. siedenden Alkohol von 0,801 spez. Gewicht,

welcher mit Jod und Lauge behandelt Jodoform lieferte.

#### Künstliches Wintergrünöl.

Dasselbe hatte ein spez. Gewicht von 1,1833 und sott bei 217 °C. Bei der Verseifung mit Kali verschwand sofort der charakteristische Geruch nach Wintergrünöl und es trat ein unangenehmer phenolartiger Geruch auf. Die mit Salzsäure abgeschiedenen Säuren wurden als Salicylsäure und Benzoësäure identifiziert. Gaultherilen enthält also das künstliche Wintergrünöl nicht.

Fassen wir die Untersuchungen zusammen, so finden wir, daß

- Birkenöl wie Wintergrünöl Gaultherilen, Benzoësäure und Salicylsäure enthalten und chemisch wie physikalisch identisch sind;
- künstliches Wintergrünöl kein Gaultherilen enthält, somit daran erkannt werden kann, dass nach dem Verseisen mit Kali der Geruch verschwunden ist.

(Amer. Journ. of Pharm. Vol. 61, No. 8, Aug. 1889.)

L.R.

## C. Bücherschau.

Über Seifen. Mit besonderer Berücksichtigung und Angabe von neuen medizinischen Seifen. Von Dr. P. J. Eichhoff, Oberarzt der Abteilung für Hautkrankheiten etc. in den städtischen Krankenanstalten zu Elberfeld. Hamburg und Leipzig, Verlag von Leopold Vofs. 1889. Preis 1,60 Mark.

Bekanntlich ist es Unna's Verdienst, auf die Wichtigkeit der Seife als Heilmittel in der Dermatologie aufmerksam gemacht und durch anhaltende Versuche mit nach seiner Vorschrift dargestellten medizinischen Seifen die vorzügliche Wirksamkeit derselben bei den vielerlei Krank-

heiten der Haut festgestellt zu haben.

Nachdem mit dem Jahre 1885 diese "Seifenfrage" geruht hat, folgt Verfasser einer Aufforderung Unna's, das von ihm begonnene Werk wieder aufzunehmen und fortzusetzen, um so lieber, als er von der Idee der guten Sache vollständig erfüllt und überzeugt ist, daß die Wirkung der medizinischen Seifen eine vorzügliche sei. Er gibt in dieser im ganzen 60 Seiten umfassenden Schrift zunüchst seinem Unwillen Ausdruck

über die meist von unberufener Seite, von Friseuren und Parfumeuren, in den Zeitungen übliche Anpreisung medizinischer Seifen gegen alle nur denkbaren Hautkrankheiten, wodurch das Publikum zu dem Glauben verleitet werde, dass die angepriesene in der That eine nach wissenschaftlichen Prinzipien dargestellte Seife sei, während sie in der Regel ein Machwerk ist, welches dem Patienten nicht nur nichts nütze, sondern

meistens geradezu schade.

Verfasser entwickelt weiter in sehr klarer und überzeugender Weise, auf Grund seiner Untersuchungen und reichen Erfahrungen, seine Ansichten über den Wert der im Handel vorkommenden Waschseifen, gibt beachtenswerte Fingerzeige bezüglich der Wahl einer guten Seife, dievor allem eine neutrale sein müsse, um ihren Zweck als hygienisch brauchbare Seife zu erfüllen. Er geht dann zur Betrachtung der Seifen als Medikament und als Träger eines solchen über und verlangt als Grundlage für medizinische Seifen: 1. alkalische Seifen (mit beliebigem Überschufs von freier Lauge), 2. neutrale Seifen, 3. saure Seifen (durch Überschufs von Fettsäuren oder andere Zusätze von saurer Reaktion). Verfasser ist mit Unna der Meinung, daß die Fabrikation der Grundseifen von einem sachverständigen und reellen Fabrikanten in die Hand genommen werden müsse, während die Inkorporation der wirksamen medizinischen Stoffe einem bewährten Apotheker unterstehen muß. Weiterhin geht Verfasser zur Beschreibung der Darstellung und Wirkung seiner neuen medizinischen Seifen über, die er seinen Kollegen zur weiteren Prüfung empfiehlt. Es sind die folgenden:

überfettete Resorcinsalicylseife,
 Salicylresorcinschwefelseife,

. Salicylresorcinschwefelteerseife,

4. Chininseife,

5. .. Hydroxylaminseife,
6. Jodoformseife.

Jodoformseife, Creolinseife,

8. .. Ergotinseife, 9. .. Jodseife,

10. " Salicylkreosotseife.

Die Wirkung dieser Seifen soll eine nicht nur befriedigende, sondern auch oft eine überraschend schnelle und gute gewesen sein. Verfasser ist der Überzeugung, daß die "Seifenmethode" berufen sein wird, eine größere Rolle in der Therapie der Krankheiten der Haut und auch einzelner Nachbarorgane, vielleicht auch sogar in der inneren Therapie zu spielen, als dies bisher der Fall war. Jedenfalls aber sei sie, worauf es ja vor allem ankommen müsse, die wirksamste vor allen anderen, wenn man es mit einer eingefetteten sekretionssüchtigen Haut zu thun habe. Bei der Anwendung von Salben, Pflastern, Pasten und medikamentösen Leimen sei nur eine Oberflächenwirkung, höchstens eine Macerationswirkung zu erzielen, eine Seife aber dringt vermöge ihrer Zusammensetzung und Affinität zu den Produkten und Organbestandteilen der Haut tief in diese ein, nimmt einen erheblichen Anteil der ihr einverleibten Medikamente mit und bringt sie an Stellen, die durch keine andere Methode zu erreichen, aber oft der Sitz des zu heilenden Übels sind.

Die kleine, kurz und klar gefaßte Schrift ist ein sehr schätzenswerter Beitrag zur Behandlung der Hautkrankheiten und dürfte nicht nur das Interesse der Ärzte, sondern auch der Apotheker in hohem Maße in Anspruch nehmen.

Dessau.

Die neueren Arzeneimittel. Für Apotheker, Arzte und Drogisten bearbeitet von Dr. Bernhard Fischer. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten. Vierte vermehrte Auflage. Berlin. Verlag von Julius

Springer, Preis 6 Mark.

Von dem vortrefflichen Werke liegt abermals eine neue Auflage, die vierte seit dem Jahre 1886, vor. Es erscheint überflüssig, noch etwas zur Empfehlung des für den Apotheker fast unentbehrlichen Buches zu sagen, und möge nur kurz darauf hingewiesen sein, daß in der neuen Auflage die schon vorhandenen Artikel wesentliche Vervollständigungen erfahren haben und folgende neu aufgenommen worden sind: Chloralammonium, Chloralamid, Chloralcyanhydrat, Eucalyptol, Exalgin, Hydracetin, Hydrarg. benzoïcum, Hydrarg. imidosuccinicum, Hydrarg. thimicum und thimico-acet., Hydroxylamin-Chlorhydrat, Methacetin, Methylchlorid, Methylenchlorid, Myrtol, Thiol. Außerdem sind die Tabellen um zwei neue vermehrt worden, welche Angaben über Aufbewahrung und Löslichkeit der neueren Arzeneimittel enthalten. Die Maximaldosentabelle aber wurde aufs sorgfältigste revidiert.

Dresden.

G. Hoffmann.

Chemisch-technisches Repertorium. Übersichtlich geordnete Mitteilungen der neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur. Herausgegeben von Dr. Emil Jacobsen. 1888. 3. Heft (vierteljährlich erscheint 1 Heft). Mit in den Text gedruckten Illustrationen, Berlin, 1889, R. Gärtner's Verlagsbuchhandlung.

Das allseitig bekannte und geschätzte Repertorium umfaßt im vorliegenden Hefte: Baumaterialien, Cemente und künstliche Steine; Farbstoffe, Färben und Zeugdruck; fette Öle, Beleuchtungs- und Heizmaterialien; gegorene Getränke, Gerben, Leder- und Leimbereitung, Gewebe, Glas und Thon, Holz und Horn, Kautschuk. Kitte und Kleb-

materialien, Lacke und Anstriche, Metalle.

Bericht über die achte Versammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie in Würzburg am 31. Mai und 1. Juni 1889. Herausgegeben im Auftrage des geschäftsführenden Ausschusses von Dr. A. Hilger, Dr. R. Kayser, Dr. E. List und Th. Weigle. Berlin, Verlag von Julius Springer, 1889. Der vorliegende Bericht ist abermals ein Beweis der erfolgreichen Der vorliegende Bericht ist abermals ein Beweis der erfolgreichen Der vorliegende Bericht ist abermals ein Beweis der erfolgreichen Der vorliegende Bericht ist abermals ein Beweis der erfolgreichen Der vorliegende Bericht ist abermals ein Beweis der erfolgreichen Der vorliegende Bericht ist abermals ein Beweis der erfolgreichen Der vorliegende Bericht ist abermals ein Beweis der erfolgreichen Der vorliegende Bericht ist abermals ein Beweis der erfolgreichen Der vorliegende Bericht ist abermals ein Beweis der erfolgreichen Der vorliegende Bericht ist abermals ein Beweis der erfolgreichen Der vorliegende Bericht ist abermals ein Beweis der erfolgreichen Der vorliegende Bericht ist abermals ein Beweis der erfolgreichen Der vorliegende Bericht ist abermals ein Beweis der erfolgreichen Der vorliegende Bericht ist abermals ein Beweis der erfolgreichen Der vorliegende Bericht ist abermals ein Beweis der erfolgreichen Der vorliegende Bericht ist abermals ein Beweis der erfolgreichen Der vorliegende Bericht eine Beweis der erfolgreichen Der vorliegende Bericht eine Beweis der erfolgreichen Der vorliegende Bericht erfolgte Bericht erfol

Thätigkeit der freien Vereinigung bayerischer Chemiker; er enthält eine stattliche Anzahl sehr interessanter Arbeiten aus allen Gebieten der an-

gewandten Chemie.

Untersuchungen über die Wirkung der Sandfilter des städtischen Wasserwerks in Zürich. Von Alfred Bertschinger, Stadtchemiker von Zürich. Separatabdruck aus der Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich. Zürich, Druck von Zürcher & Furrer, 1889.

Von dem Inhalt der etwa 75 Seiten umfassenden und mit vielen Tabellen ausgestatteten Schrift werden alle diejenigen mit Interesse Kenntnis nehmen, welche berufen sind, an der Wasserversorgung größerer

Städte mitzuwirken.

### [3] Einwickelpapiere,

eleg. Farben, 5 Ko. frei 36 5. Fr. Rensch. Oberwesel a. Rh.

Rhein- und Moselweine.

eigenes Wachstum.

Extr. Filicis Ph. G. H.

Frisch bereitet

Dr. Weppen & Lüders,

Blankenburg a/Harz. [11]

## Wo herrscht Keuchhusten?



Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert

Dr. Schmidt-Achert. Apotheker

in Edenkoben.

Verlag v. Herm. Oesterwitz in Frankfurt a. Oder.

# Wesen, Bedeutung u. Ziele

# Freimaurerei.

Eine Belehrung für Solche, die Aufnahme in den Orden suchen, oder sich über die Geheimnisse und das Wesen der Freimaurerei unterrichten wollen, sowie für BBr. Freimaurer selbst.

Von

## Br. Oesterwitz.

4. Auflage.

8. Tausend.

Preis Mk. 1,20.

Ueber diese hochwichtige Broschüre brachten viele Zeitungen sehr lobende Besprechungen, zuletzt besprach die Illustr. Zeitung in Leipzig das Buch sehr anerkennend u. ausführl.: Jed.Freimaurer wird d. Buch mit gross. Genuss lesen, Nicht-Freimaurer werd. hochinteressante Auf klärungen darin finden.

# Binden u. Verbandstoffe.

Specialität:

# Linna

geschnitten und gewickelt mittelst patentirter Maschine, D. R. P. 38455 u. 40015. Das Beste. Sauberste und Billigste, was in Binden existirt.

# Fr. Feldtmann & Co.,

Dammthorstrasse 12.

Hamburg I.

Commissionslager in Berlin:

Fürst Bismarck-Apotheke,

Berlin SO. 36,

Wrangelstrasse 52,

Ecke Oppelnerstr. 38, nahe d.Köpenicker-u.Schlesische Str.

Verlag v. B. F. Voigt in Weimar.

# ie fetten Oele

des Pflanzen- und Tierreiches,

ihre Gewinnung und Reinigung, ihre Eigenschaften u. Verwendung. Ein Handbuch für Fabrikanten, Ingenieure und Chemiker,

enthaltend: Vollständige Beschreibung der Oelgewinnung durch Pressung und Extraktion, sowie der Reinigung und Bleichung der Oele, und ausführliche Schilderung der wichtigeren fetten Oele in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Von Dr. Georg Bornemann,

Lehrer der Chemie an den technischen Staatslehranstalten zu Chemnitz.

Mit Atlas von 12 Tafeln, enthaltend 202 Abbildungen.

Fünfte Auflage

von Fontenelles Handbuch der Oelfabrikation in vollständ. Neubearbeitung.

1889. gr. 8. 7 Mark 50 Pfge.

Ein zweiter Band: Die flüchtigen Oele erscheint demnächst!

Vorrätig in allen Buchhandlungen. Zum Zwecke der Beseitigung der Misstände, welche sich aus der Benutzung verschiedener Regeln und Vorschriften für die nicht in dem amtlichen Arzeneibuch enthaltenen, aber gleichwohl thatsächlich gebrauchten Arzeneimittel in den einzelnen deutschen Apotheken mit Nothwendigkeit ergeben, hat sich der Vorstand des Deutschen Apotheker-Vereins entschlossen, ein

# Ergänzungsbuch (Supplement) zur nächsten Pharmakopöe

herauszugeben und setzt dabei voraus, daß dasselbe schon im Interesse der gleichen Beschaffenheit aller Arzeneimittel in sämtlichen deutschen Apotheken ganz allgemeine Benutzung finden werde. Dieses Werk wird im Selbstverlage unseres Vereins erscheinen und von dessen Pharmakopöe-Kommission unter Leitung von Herrn Dr. Vulpius bearbeitet werden, welch letzterer sich zur Übernahme dieser Arbeit und des damit verbundenen Vorsitzes der Pharmakopöe-Kommission lediglich deshalb hat bereit finden lassen, weil unser Vereinsvorstand beschlossen hat, den gesamten Reinertrag dieses Buches den Hinterbliebenen des um Pharmakopöe - Kommission SO verdienten Schlickum zuzuwenden. Es hat dieses Vorgehen unseres Vereins weder etwas Befremdendes, noch bietet es etwas Neues. American Pharmaceutical Association hat mit der Schaffung des "National Formulary of unofficinal preparations" ein Gleiches gethan und auch in Frankreich steht man auf dem Punkte, dem gegebenen Beispiel zu folgen. Man hat eben allerwärts erkannt, dass einheitliche Behandlung dieser Angelegenheit not thut und daß das Nebeneinanderbestehen verschiedenartiger Supplemente zur Pharmakopöe in einem und demselben Lande von Übel ist. Nur ein gewissermaßen officiöses, von einer großen Korporation ausgehendes und von ihr zur Annahme und allseitigen Beachtung empfohlenes Werk vermag da Abhilfe zu schaffen. Voraussichtlich wird unser Vereinssupplement siah keineswegs auf galenische Präparate beschränken, sondern auch Vegetabilien und Chemikalien, unter letzteren besonders auch die neueren Mittel, berücksichtigen. Was dieses Buch den Kollegen aber besonders sympathisch machen und zu seiner raschen Anschaffung in allen Apotheken führen wird, das ist der oben erwähnte humane Zweck, zu welchem der Reingewinn dieser Unternehmung verwendet werden soll.

Wir bitten deshalb auf das in Aussicht genommene Werk, welches wohl in keiner deutschen Apotheke entbehrt werden kann, uns Bestellungen baldgefälligst zugehen zu lassen, damit

die Höhe der Auflage festgesetzt werden kann.

Das Buch wird in gebundenem Zustande geliefert werden und voraussichtlich den Preis von Mk. 6,— nicht überschreiten.

Berlin SW. 12, Zimmerstr. 3/4.

Der geschäftsführende Ausschufs

Vorstandes des Deutschen Apotheker-Ver eins.

# ARCHIV DER PHARMACIE.

## Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XVI. Jahrgang, Bd. 227, Hft. 22. (3. Reihe, Bd. 27, Hft. 22.)

#### Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin. Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

### Inhalt:

| A. Originalm  | itteilungen. s                   | eite       |
|---|----------------------------------|------------|
| L. van Itallie, Beiträge zur Unters<br>F. A. Flückiger, Osterferien im Si | uchung des Wassers10<br>üden10   | )09<br>)13 |
| B. Monat  | sbericht.                        |            |
| Seite   | S                                | eite       |
| E. Kramer, Die schleimige   | E. List, Wein                    | )45        |
| Gärung 1037   | Fr. Pfeifer, Rier 10             | )46        |
| R. Firbas, Über die Basen   | Röttger, Pfeffer10               | )46        |
| in den Trieben von Solanum  | Dr. Stockmeier, Speisefette 10   | )46        |
| tuberosum 1037  | H. Röttger, Fleischextrakte 10   |            |
| M. Gläser u. Th. Marowski,  | A.Rohde, Nickelkochgeschirre 10  |            |
| Oxydation des Glycerins   | Schlegel, Bleizinnlegierungen 10 |            |
| durch Bleihyperoxyd 1038  | Prof. K. B. Lehmann, Über        |            |
| M. Gläser u. Th. Marowski,  | die parasitären Bakterien der    |            |
| Oxydation d.Athylenalkohols 1038  | Cerealien 10                     | )47        |
| E. Petersen, Fluorverbin-   | Jb. van Geuns, Über das          |            |
| dungen des Vanadiums 1038   | Pasteurisieren von Bakterien 10  | )48        |
| C. Wurster, Bestimmung der  | Dr. L. Pfuhl, Über die Des-      |            |
| Nitrite   | infektion der Typhus- und        |            |
| E. Fischer und J. Meyer,  | Cholera - Ausleerungen mit       |            |
| Oxydation der Maltose 1039  | Kalk 10                          | 48         |
| A. Russanow, Kondensations-   | Barbier, Der Einfluß der         |            |
| produkte von Benzaldehyd  | Düngerhaufen u. des Feder-       |            |
| mit Phenol und Thymol 1040  | viehes in der Ätiologie der      |            |
| E. Jäger u. Gerh. Krüfs,  | Diphtherie 10                    | 48         |
| Uber Chrom  | Dana, Menthol10                  | 49         |
| F. B. Ahrens, Mandragorin 1041  | Morris, Sideroxylon dulci-       |            |
| Jul. Ephraim, Über Rubean-  | ficum                            | 49         |
| wasserstoff   | Tartarus depurat., statt Arrow-  |            |
| W. Vaubel, Verhalten des  | root 10                          | 49         |
| Natriumthiosulfats zu Säuren  | A.B. Griffiths, Salicylsäure     |            |
| und Metallsalzen 1042   | aus Liliaceen 10                 |            |
| J. Messinger und G. Vort-   | Granit 10                        | 50         |
| mann, Jodierte Phenole 1043   | Mörner, Ausscheidungspro-        |            |
| II. Kämmerer, Wasser 1044   | dukte durch Antifebrin 10        | 50         |

Ausgegeben den 30. November.

| Seite   The state   Seite   The state   Seite   Seite | Seile |
|---|-------|
| John P. Kelly, Blackberry Cardot, Coronilla scorpioides   | 1052  |
| brandy  | 1052  |
| Jacquemair, Ungt. Hydrarg. Beach, Copaiva-Balsam  | 1052  |
| ciner. 1050 John C. Falck, Ammonium-  |       |
| Deitz, Trimble u. Schroe- jodid   | 1052  |
| ter, Über Fabiana imbricata oder Pichi  | 1052  |
| Germain Sée, Milchzucker Dr. Brown - Séquard,   |       |
| als Diureticum 1051   Samen von Menschen und  |       |
| Steinach, Strophanthus als  | 1053  |
| lokales Anaesteticum 1052   Dr. Variot, Spermin   | 1053  |
|   |       |
| C. Bücherschau.   | Seite |
| Graham-Otto's ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie.  |       |
| Neu bearbeitet von Dr. A. Michaelis, Professor der Chemie   |       |
| an der königl. technischen Hochschule zu Aachen   | 1054  |
| Die Teerfarbe mit besonderer Rücksicht auf Schädlichkeit, hygienisch  |       |
| und forensisch-chemisch untersucht von Dr. Th. Weyl   | 1055  |
| Pharmacographia indica. A history of the principal Drugs of vegetable origin, mit with in British India. By William Dymock,   |       |
| Brigade-Surgeon, Bombay Army, principal medical storekeeper   |       |
| to Government, C. J. H. Warden, Surgeon-Major, Bengal Army,   |       |
| Professor of Chemistery in the Calcutta medical College, and  |       |
| David Hooper, Quinologist to the Government of Madras,  |       |
| Ootacamund  | 1056  |
|   |       |

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2-3 Bogen, 24 Hefte bilden einen Band. - Ladenpreis für den Jahrgang 18 M.

# Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des "Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorhehalten.

# von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämtlicher Gefäße n. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

## Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäße.

Spezialität: Einrichtung von Apotheken, ehem Laboratorien etc. Preisverzeichnisse gratis und franko.

# ARCHIV DER PHARMACIE.

27. Band, 22. Heft.

## A. Originalmitteilungen.

## Beiträge zur Untersuchung des Wassers.

Von L. van Itallie, Apotheker in Harlingen (Niederlande).

Bei der Untersuchung der niederländischen Trinkwässer seitens der "Nederlandsche Maatschappy ter bevordering der Pharmacie" wurden von mir einige Beobachtungen über die quantitative Bestimmung der Salpetrigsäure gemacht. Die Methode, welche bei obenerwähnter Untersuchung vorgeschrieben ist, besteht darin, daß man zu 100 ccm des zu prüfenden Wassers 5 ccm verdünnter Schwefelsäure fügt und so lange Chamäleonlösung zufließen läßt, bis eine schwache Rötung entsteht, welche auch nach fünf Minuten nicht mehr verschwindet. Die Chamäleonlösung wird auf Oxalsäurelösung gestellt, welche 0,1 g Oxalsäure in 1 l enthält.

Als ich nach dieser Methode drei Wässer von der Nordsee-Insel Ameland untersuchte, fand ich, daß die Ergebnisse der quantitativen Untersuchung mit denen der qualitativen Versuche nicht im Einklang standen.

Die mit Kaliumjodidstärkelösung hervorgerufene Bläuung gestattete, auf die relativen Mengen der in den drei Wässern enthaltenen Salpetrigsäure einen Schluß zu ziehen. Das Wasser, welches die stärkste Bläuung verursachte, verbrauchte nicht die größte Menge Chamäleonlösung.

Da Ferrosalze nicht anwesend waren und die Farbe der Wässer verschieden war, vermutete ich, daß hierin die Ursache meiner abweichenden Ergebnisse zu suchen sei.

Zufälligerweise besafs ich Wasser, welches einem Torfboden entstammte, gelbbraun, doch völlig frei von Salpetrigsäure war. Das Wasser enthielt in 1 l 950 mg feste Bestandteile, 2,6 mg Ammoniak, 164 mg Chlor (alle Wässer der Provinz Friesland besitzen einen großen

Chlorgehalt; die Provinz ist an zwei Seiten von dem Meere eingeschlossen) und einen Gehalt an organischen Substanzen, übereinstimmend mit 378 mg Oxalsäure. Salpeter- und Phosphorsäure wie auch Eisen waren abwesend.

Das Wasser, nach oben erwähnter Methode untersucht, verbrauchte zu bleibender Rotfärbung eine Menge Kaliumpermanganat, welche mit 9,6 mg N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in 1 l übereinstimmt, während selbst nach 10 Minuten keine Reaktion mit Kaliumjodidstärke eintrat.

Vermutend, dass die Fehlerquelle dieser Methode in der langen Dauer der Chamäleoneinwirkung gelegen sei, titrierte ich dasselbe Wasser nach der Methode von Feldhaus-Kubel.

Obschon ich sehr schnell arbeitete und alle möglichen Vorsichtsmaßregeln traf, bekam ich hier ein Resultat, welches mit 6,536 mg NoO2 in 11 übereinstimmt. Also gab auch diese Methode ein unrichtiges Resultat.

Wurde in diesem Wasser etwas Alaun gelöst und eine Lösung von KOH + Na<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> zugefügt, dann nahm der entstandene Niederschlag einen Teil des Farbstoffes auf und wurde das Wasser etwas weniger gefärbt. Nach der Methode von Feldhaus-Kubel wurde jetzt so viel Kaliumpermanganat verbraucht, als mit 4,579 mg N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 1 l übereinstimmt.

Bei Wässern, welche mehr oder weniger gefärbt sind, ist also die Methode von Feldhaus-Kubel in manchen Fällen nicht anwendbar. da zugleich mit der Salpetrigsäure die organischen Farbstoffe oxydiert zn werden scheinen.

Obschon bekannt ist, daß Kaliumpermanganat Salzsäure nach der Gleichung

 $KMnO_4 + 8HCl = MnCl_2 + KCl + 5Cl + 4H_2O$ 

zersetzt, und schon Mohr in seinem Lehrbuch der chemisch-analytischen Titriermethode (dritte Auflage p. 159) diese Sache erwähnt, ist es befremdlich, dass selbst das vortreffliche Werk von Tiemann und Gärtner ("Die chemische und mikroskopisch-bakteriologische Untersuchung des Wassers") bei der Bestimmung der organischen Substanzen die Anwesenheit der Chloride stillschweigend übergeht.

Bei der Untersuchung der niederländischen Trinkwässer ist vorgeschrieben, die Chloride erst mit schwefelsaurem Silber zu entfernen, bevor man zur Bestimmung der organischen Substanzen sehreitet.

Der Einfluss der Chloride bei dieser Bestimmung ergibt sich aus folgenden Versuchen, zu welchen ein Wasser benutzt wurde, welches in 1 1 1,3 g feste Bestandteile und 278 mg Chlor enthielt. Ammoniak, Salpeter, Salpetrig- und Phosphorsäure waren abwesend.

Die Chamäleonlösung war auf eine Oxalsäurelösung gestellt, welche  $1 \ \mathrm{g}$  Oxalsäure in  $1 \ \mathrm{l}$  enthielt.

10 ccm der bei den folgenden Versuchen benutzten Chamäleonlösung entsprachen 10 ccm der Oxalsäurelösung.

1. 100 ccm Wasser wurden mit Schwefelsäure und einer genügenden Menge Kaliumpermanganatlösung versetzt, 5 Minuten zum Sieden erhitzt, Oxalsäurelösung hinzugefügt und endlich mit Chamäleonlösung bis zur schwachen Rötung titriert.

Es waren erforderlich:

36,6 ccm Chamäleonlösung, 6,9 , Oxalsäurelösung, 29,7.

In 1 l Wasser würde also ein Gehalt an organischen Substanzen anwesend sein, übereinstimmend mit

2. 100 ccm Wasser wurden mit 20 ccm Silbersulfatlösung und 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:5) versetst. (Da der sich abscheidende Niederschlag von Chlorsilber nicht leicht zu filtrieren ist, füge ich die verdünnte Schwefelsäure hinzu, welche ein schnelles Absetzen sehr fördert.) Von dieser Mischung wurden 100 ccm dekantiert und mit Chamäleon- und Oxalsäurelösung titriert.

Diese 100 ccm gebrauchten:

31,92 ccm Chamäleonlösung, 13,7 " Oxalsäurelösung,

18.22

In 11 des ursprünglichen Wassers waren also:

$$\frac{18,22 \times 5 \times 10}{4} = 227,7 \text{ mg}$$

auf Oxalsäure berechnete, organische Substanzen anwesend. (2.)

3. Ein zweiter Versuch, nach Fällung mit  $Ag_2SO_4$  angestellt, ergab: 100 ccm gebrauchten 24,2 Chamäleonlösung,

5,5 Oxalsäurelösung,

$$\frac{18,7 \times 5}{4} = 23,37.$$

Organische Substanzen in 11 = 233,7 mg Oxalsäure. (3.)

4. Da ein Zusatz von Manganosulfat die Zersetzung zwischen Übermangansäure und Salzsäure verhindert, löste ich in 100 ccm des Wassers 1 g dieses Salzes und titrierte alsdann, wie oben beschrieben wurde.

Gebraucht wurden:

34,1 Chamäleonlösung, 11,2 Oxalsäurelösung, 22.9.

Organische Substanzen in 11 = 229 mg Oxalsäure. (4.)

5. 100 ccm Wasser + 0,5 g Mangansulfat.

Diese gebrauchten:

25,87 Chamäleonlösung, 2,85 Oxalsäurelösung, 23,02.

Organische Substanzen in 1 l = 230 mg Oxalsäure. (5.)

- 6. und 7. 100 ccm Wasser + 100 mg Chlornatrium.
  - a) Gebraucht: 36,8,

b) 39,6 Chamäleonlösung,

6,2, 9,1 Oxalsäurelösung, 30,6. 30,5.

Organische Substanzen in 1 l = 306 mg Oxalsäure. (6.)

$$, , 11 = 305 , , (7.)$$

8. 100 ccm Wasser + 200 mg Chlornatrium.

Gebraucht wurden:

37,6 Chamäleonlösung, 6,8 Oxalsäurelösung, 30,8.

Organische Substanzen in 11 = 308 mg Oxalsäure. (8.)

Die Ergebnisse sub No. 2, 3, 4 und 5 gestatten, nach meiner Meinung, zu konkludieren: Die Bestimmung der organischen Substanzen im Trinkwasser gibt bei Anwesenheit von Chloriden unrichtige Resultate.

Die Ergebnisse sub No. 6, 7 und 8 lassen kein bestimmtes Verhältnis zwischen der angewendeten Menge Kaliumpermanganat und der Menge des anwesenden Chlors erkennen.

#### Osterferien im Süden.

Von F. A. Flückiger.

Wären sie nicht gar zu einseitig hingeworfen, diese flüchtigen Pinselstriche, so dürften sie — vielleicht einigen Wert beanspruchen. Solchem Urteile müssen sich die nachfolgenden Zeilen unterwerfen, besonders, wenn es von besser unterrichteter Seite kommt, von jenen, die berufen wären, ein der schönen Wirklichkeit würdigeres Gemälde zu entwerfen. Andere aber, welche diesen anspruchslosen Blättern Aufmerksamkeit schenken, werden vielleicht eigene erfreuliche Erinnerungen herauslesen, neue Eindrücke willkommen heißen oder vielversprechende Anregungen daraus schöpfen und freundliche Nachsicht üben.

Frisches Grün schmückte freilich am 12. März 1889 bereits die hübschen Anlagen in und um Bologna; die Emilia im ganzen bot aber noch keineswegs einen frühlingsmäßigen Anblick dar, auch abgesehen von der allezeit öden Geröllebene des toscanischen Rheins, des Reno. In sicherer Entfernung von dem wilden Strome ruhte noch die gelehrte, üppige Bononia aus von dem Jubel des 13. Juni 1888, dem Ehrentage ihrer achthundertjährigen hohen Schule; der um die geologische Wissenschaft verdiente damalige Rektor, Commendatore Prof. Capellini, hielt in seinem prächtigen Museum in liebenswürdigster Weise immer noch die Begeisterung für die einzigartige Feier wach.

Flusaufwärts kam der Winter mehr und mehr zur Geltung, nicht nur auf den schneebedeckten Häuptern des hohen Appennin; auch der liebliche Badeort Porretta, in dessen Schwefelquellen einst der große Sünder Lorenzo il Magnifico Heilung seiner Leibesschäden suchte und nicht fand, ahnte noch kaum das kommende Frühjahr. Nach Pracchia, der höchst gelegenen Station (617 m), am Ausgange des längsten Tunnels, bleibt der Hauptkamm des Gebirges zurück und herauf grüßt entzückender Sonnenschein von den gesegneten, im saftigsten Grün prangenden Berglehnen Toscanas mit ihren matt schimmernden Ölhainen, von welchen sich die weißen Dörfer, Kapellen, Glockentürme und die einladenden Sommersitze ohne Zahl leuchtend abheben. Da liegt herzerfreuend Pistoja; die Bauwerke der anmutigen Stadt entfalten in guter Auswahl die Leistungen der mittelalterlichen Kunst, welche bei der mäßigen Zahl der Gebäude leicht gestattet, sich bewundernd in diese Welt überreicher schöpferischer Thatkraft zu ver-

tiefen. Der überall ansprechend zu Tage tretende geschichtliche Hintergrund, auf welchem die ganze toscanische Kunst ruht, legt es nahe, die Vorzüge und Nachteile der eng begrenzten damaligen Städterepubliken zu vergleichen mit den Einrichtungen des heutigen geeinigten Königreiches.

Unweit St. Paolo, der Wollenweber-Kirche, in dem sonnigen Corso Vittorio Emanuele, allerdings in gut geschützter Lage, breitet eine stattliche Dattelpalme ihren Wipfel aus, vielleicht die nördlichste in dieser Landschaft, jedenfalls wohl weit und breit eine der kräftigsten. Die Umwohner schätzen ihr Alter auf ein Dritteljahrhundert.

Schade, daß es nicht angeht, von der Station Pieve a Nievole den nahen Thermen von Monsummano einen Besuch abzustatten, welche jedes Rheuma und jede Gicht zu heilen vermögen. Unwiderstehlich aber winkt die Majestät jenes Platzes in Pisa, 1 wo die Begeisterung, der Kunstsinn und der Reichtum in der allzu kurzen Blütezeit der Republik jene Denkmäler von unvergleichlicher Hoheit hinterlassen haben.

Vom Sonnenschein verklärt, gewähren auch die toscanischen Maremmen einen freundlichen Anblick; zur Linken winkt das sienesische Bergland zwischen Cecina und Grosseto, welches der Borsäure halber einen Besuch verdienen würde. Rechts, ganz besonders in der Nähe von Talamone und Orbetello, prächtige Ausblicke auf das Meer und den weithin leuchtenden Monte Argentario. Die schöne, aber durch Versandung sehr eingeengte Bucht von Talamone, einst eines der Eingangstore des florentinischen Seehandels, hat heute nur noch Bedeutung für die nächste Umgebung und den geringen Verkehr mit Elba. Statt der mit Spezereien beladenen Karawanen beleben nunmehr mit Holzkohle befrachtete Ochsenwagen die Strafsen und Stationen. Auch der in früheren Zeiten in dieser Gegend gepflegte Korkwald scheint verschwunden zu sein.

Neben den großartigen Bauten, Straßen, Flußdämmen, Kanälen und Brücken, welche die Maremmen heben sollen, sprechen auch die an jedem Bahnhofe angepflanzten Eucalyptushaine für den Eifer und die Planmäßigkeit, mit welcher jener Zweck verfolgt wird; die weißen, langgehörnten Büffel, welche häufig aus dem hohen Grase auftauchen, sind gleichfalls Zeugen solcher Bestrebungen.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vergl. Archiv der Pharmacie 225 (1887) p. 676, 677.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Siehe meine Pharmakognosie 1883, p. 7 und 159.

Die mit trotzigen Türmen und Zinnen über der Ebene thronende Corneto Tarquinia erinnert in ihren merkwürdigen Altertümern an das noch immer nicht gelöste Rätsel der Herkunft des uralten Etruskervolkes, welches in diesen Landen weit und breit Denkmäler einer hohen Kultur hinterlassen hat.

An der Nordseite des Forum Romanum bezeichnen 10 gewaltige Säulen aus grauem Marmor von Euböa (Cipollino) die Vorhalle des Tempels, welchen der Kaiser Antonius Pius im Jahre 141 n. Chr. seiner Gattin Faustina gewidmet hatte; im XIV. Jahrhundert, wenn nicht früher, wurden die inneren Tempelreste zu der Kollegiatkirche San Lorenzo umgestaltet. Diese Gegend am Forum hatte den Namen Miranda erhalten, so daß nun der Faustinatempel und das christliche Gotteshaus San Lorenzo in Miranda¹ ein der Bedeutung nach nicht eben unnatürliches Ganzes bilden, welches sich von der gegenüberliegenden Seite des Forums bei der Kirche Sa. Maria Liberatrice oder von der Westhöhe des Palatin als eine der wirkungsvolleren Gruppen dieses wunderbarsten aller Trümmerfelder darstellt.

Durch die Sorge der Gründer oder ihrer Nachfolger war die Kirche San Lorenzo in Miranda mit nicht unerheblichen Einkünften ausgestattet worden. Die Apotheker Roms, die Aromatarii des Mittelalters, wurden durch Martin V. in den Besitz dieser Kirche und ihrer Einnahmen gesetzt. Welche Absichten den Papst dabei leiteten, ob allgemein menschliche oder besondere, auf den Stand bezügliche, wäre noch zu ermitteln. 1429 scheint der Papst einen engeren Zusammenschluß der Apotheker zu einer "Universitä dei Farmacisti o Speziali" (Gesamtheit, Verein, der Apotkeker Roms) veranlaßt zu haben und bedachte sie im Jahre 1430 mit jener Schenkung.<sup>2</sup> Die Satzungen, Capitula, dieser Gilde enthalten so ziemlich die gleichen, selbstverständlichen Bestimmungen über die Ausübung des Berufes, welche in jener Zeit auch in den so sehr zahlreichen entsprechenden Verordnungen deutscher Städte und Fürsten überall wiederkehren.<sup>3</sup> Aus den Einkünften der Kirche und späteren

 $<sup>^{1}\,</sup>$  Zum Unterschiede von fünf anderen, zum Teil viel bedeutenderen Kirchen Roms, welche ebenfalls San Lorenzo gewidmet sind.

<sup>&</sup>lt;sup>2)</sup> Vergl. meinen Aufsatz: "Italienische Beiträge zur Geschichte der Pharmacie und Botanik", Archiv d. Pharm. 226 (1887) p. 677.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Die Capitula, nach der erneuten Fassung von 1557, veröffentlichte A. Bertolotti in seinen interessanten "Notizie e documenti sulla storia della Farmacia e dell' empirismo in Roma". Roma, Tipografia Aldini, S. Stefano del Cacco, 1888, p. 4.

Vergabungen errichtete und unterhielt die "Università" der römischen Apotheker, wie jener Papst verordnet hatte, eine Zufluchtsstätte für kranke und verarmte Angehörige von Fachgenossen in einem nicht sehr umfangreichen, der Kirche angehängten Gebäude. Heute ist letzteres zu kleinen Mietswohnungen umgestaltet, deren Ertrag nunmehr in die Kasse der Università dei Farmacisti fliefst. Diese aber haben sich im Laufe der Zeit zu dem heutigen Collegio chimico farmaceutico di Roma erweitert. Aus dessen Statuto e regolamento vom 1. Juni und 8. November 1887 geht hervor, daß jeder in Rom oder in der Provinz ansässige Apotheker unter leicht zu erfüllenden Bedingungen in den Verein aufgenommen werden kann; die Mitglieder zahlen monatlich 1 Lira, und diese Beiträge, Rendite libere, können zur Unterstützung und Aufmunterung angehender Standesgenossen, auch für Versammlungen und Vereinszwecke (Spese di rappresentanze) verwendet werden. Die althergebrachten Einkünfte, Rendite provenienti da legati testamentari, verbleiben dem Gottesdienste und der Wohl-Die Kirche ist nicht öffentlich, so daß die bezüglichen Ausgaben sich auf die Erhaltung des Gebäudes und Verpflichtungen beschränken, welche durch Vermächtnisse vorgeschrieben sind. Auf Geldunterstützungen von Seiten des Collegio haben Apotheker, ihre Witwen und Waisen, wie auch ihre "Herren Mitarbeiter", Commessi, Anspruch, aber das dringendste Bedürfnis muß nachgewiesen werden.

Die überwiegende Mehrzahl der Kirchen Roms spottet hochgespannten künstlerischen Erwartungen; auch San Lorenzo in Miranda berechtigt durchaus nicht zu dergleichen. Trotzdem erschien es dem Verfasser als eine Pflicht der Pietät, dieses Gebäude zu besichtigen, in welchem sich ein recht merkwürdiges Stück Geschichte der Pharmacie verkörpert. Der Vorstand des Collegio chimico farmaceutico bot dazu mit ausgesuchtester Liebenswürdigkeit die Hand; die Herren Apotheker Dr. Luigi de Cesaris, Cavaliere Dr. Augusto Albini und Mario Poce nahmen sich die Mühe, die Kirche und das Vereinslokal im anstoßenden Gebäude, dem früheren Ospedale, aufzuschließen und mit größter Bereitwilligkeit einen Blick in das Archiv der "Universitä degli Speziali" zu gestatten. Selbst mit der zuvorkommendsten Unterstützung der genannten Herren des Vorstandes gelang es jedoch nicht, in dem Archiv bedeutsame Dokumente ausfindig zu machen. Aktenbände und Schriftenbündel beziehen sich beinahe nur auf die Verwaltung der Kirche San Lorenzo in Miranda und des Hospitals,

vor allem natürlich auf die Einkünfte der Gilde oder Universitä. Es ist wenig wahrscheinlich, daß auch eine eingehendere Durchsicht des Archivs besonders wertvolle Beiträge zur Geschichte der Pharmacie in Rom liefern würde.

Einige dergleichen verdanken wir dem Direktor des Staatsarchivs in Mantua, Herrn A. Bertolotti, in den oben schon genannten "Notizie e Documenti". Durch dessen Gefälligkeit bin ich auch in den Besitz der Taxe gelangt, welche 1558 den Apothekern der ewigen Stadt vorgeschrieben war

In Rom wie überhaupt in Italien besaßen manche Klöster eigene Apotheken, welche zum Teil nur für die Angehörigen des betreffenden Ordens bestimmt waren, wie z. B. die Apotheke der Dominikaner in Rom. Andere Ordensapotheken waren auch dem Publikum dienstbar. So besonders diejenige der Jesuiten in Via del Caravita No. 8 (217), an die Kirche St. Ignazio angebaut und nach der Straße zu von der mächtigen Facade der ersteren nur durch ein sehr schmales, wahrscheinlich später, vielleicht nach Vollendung des Kirchenbaues (1675), eingeschobenes Gebäude getrennt. San Ignazio ist nach Süden mit dem mächtigen Bau des Collegio Romano verbunden, und zwischen dieser ehemaligen Hochburg der Wissenschaft und Erziehungskunst der Gesellschaft Jesu und der Kirche liegt einer jener schönen Höfe, deren Rom so manche aufzuweisen hat. Auch dieser hier ist mit Palmen und anderem edlen Gewächse geschmückt. Die Apotheke hatte keinen Eingang von der Strasse her; das arzeneibedürftige Publikum gelangte nur durch die Kirche, die anstoßenden schönen Hallen und durch den oben genannten Hof nach der Ordensapotheke.

Die kurzlebige römische Republik hatte bereits 1849 die Apotheke geschlossen und die italienische Regierung hat sie 1874 gänzlich aufgehoben. Heute ist das mittlere der drei vergitterten Fenster in seiner unteren Hälfte zu einer Thür geworden, über welcher zu lesen steht: Fratelli Brassart. Tritt man aus der Via del Caravita<sup>1</sup> ein, so findet man statt der Apotheke die mechanische Werkstätte der Gebrüder Brassart (aus Köln), welche für das Uffizio centrale di meteorologia und das Osservatorio astronomico des Königreiches arbeiten. An die Apotheke erinnern nur noch einige Fresken an der Decke, welche Hippokrates, Galen etc. darstellen, sowie einige Inschriften, darunter solche, welche die päpstliche Anerkennung der Apotheke aussprechen.

 $<sup>^{\</sup>rm 1}$  Caravita hatte ein Bologneser Chirurg des XVI. Jahrhunderts geheißen.

Die Verwaltung der Apotheke war einem Mitgliede des Ordens anvertraut, welches sich dazu berufen fühlte, und es scheint wohl, daß sich dieser Ordensapotheker, wenigstens in neuerer Zeit, sehr selbständig bewegte und keineswegs durch strenge Vorschriften beengt war. So, wurde mir berichtet, war es unter dem letzten Gliede des Ordens, Antonacci, welcher der Apotheke von 1834 bis 1874 vorgestanden hatte. Zur Zeit der päpstlichen Herrschaft diente die Jesuitenapotheke zugleich zur Ausbildung angehender Pharmaceuten. Einer der letzten. welcher noch unter Antonacci gearbeitet hatte. Signor Serafini. legte mir das Lehrbuch vor, nach welchem dort studiert und gearbeitet worden war, nämlich den "Codice farmaceutico Romano teorico pratico, compilato e pubblicato per ordine di S. S. Papa Pio IX". Roma 1868, 40, 839 Seiten. Achille Maria Ricci, commendatore di S. Spirito. presidente della commissione degli Ospedali di Roma, hat als Verfasser die Widmung an den Papst unterzeichnet. Die Ausstattung des Buches machte mir, abgesehen von den ganz wertlosen, an Pomet1 erinnernden Pflanzenabbildungen, einen günstigeren Eindruck als der Inhalt; vor 21 Jahren mochte es freilich Dienste geleistet haben.

Bei der Aufhebung der Apotheke durch die italienische Polizei ist, wie mir der erwähnte, damals dort angestellte Apotheker sagte, die ganze Einrichtung verschwunden; als einzige bezügliche Dokumente, die mir vorgewiesen werden konnten, sind einige wenige Urkunden zu nennen, welche die Darstellung des Theriaks, der Trochisci e Scilla, Trochisci e viperis, Trochisci hedychroi, sowie der Antidotus (nicht Antidotum!) magni regis Mitridatis bezeugen. Diesen damals so ungemein hoch angesehenen Präparaten widmete auch die Jesuiten-Apotheke große Sorgfalt; sie wurden unter besonderer Aufsicht dargestellt und darüber jeweilen eine Urkunde verfast. Ein solches Pergamentblatt, 80 cm hoch und 57 cm breit, welches ich vor mir habe, ist betitelt: Anno Dni MDCXXI parata Romae in Collegio Societatis Jesu die XX Julii Theriaca Andrehi senioris, Trochisci è Scylla Galeni, Antidotus magni regis Mitridatis Damocratis ex Andromaco. Der 55 mm breite Rand des Blattes ist mit Arabesken bemalt und trägt in den beiden oberen Ecken zwei Brustbilder, vielleicht Galen und Hippokrates. Der Text wird durch zwei Säulen in drei Spalten geteilt; die ersteren sind aus grünen, blättertragenden, von blauen und roten Bändern umschlungenen

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vergl. meine Pharmakognosie, p. 1015.

Stäben gebildet und mit einem Strahlenkranze gekrönt. Der Kranz der linken Seite umschließt das Zeichen T H S in dem anderen steht:

Die künstlerische Ausstattung des anspruchsvollen Doku-

mentes ist gut angelegt, aber ziemlich plump ausgeführt.

Der erste Unterzeichner der Urkunde, Sebastian Pozzi,
Protomedicus almae urbis Romae, bezeugt, mit seinen sieben, ebenfalls
unterzeichneten, Kollegen die Drogen besichtigt und gut befunden, auch die
Befähigung des Apothekers, P. Franciscus Vagiolus, è Societate Jesu
in Romano Collegio ejusdem Societatis Pharmacopola, geprüft ("in ipsius
P. Franc. peritiam inquisivimus") und endlich der Bereitung des
Theriaks und des Mithridats beigewohnt zu haben. Das Siegel des
Protomedicus ist leider bis auf Spuren abgefallen. Die Aufzählung
der Bestandteile des Theriaks zeigt 58 Drogen, welchen überdies noch
die oben genannten Trochisci, Wein und Honig beigemischt wurden, um
die richtige Latwergenkonsistenz herbeizuführen. Unter jenen Drogen
sind bemerkenswert Terebinthina legitima und Opobalsamum seu Balsamum occidentale; ohne Zweifel ist erstere als Harzsaft der Pistacia

Terebinthus 1 aufzufassen und Balsamum occidentale darf wohl als Perubalsam gedeutet werden 2; zu Amerika unterhielt ja die Gesellschaft

Die Vorschrift zu der Theriaca, welche aus dem IV. Jahrhundert stammt, findet sich auch in dem Dispensatorium von Valerius Cordus, wo³ statt der Terebinthina Lachryma Terebinthi Libistiadis vorgeschrieben und als Harz der nordafrikanischen, in Libyen wachsenden Terebinthe erläutert wird. Cordus nennt als Ersatz dieser Droge das Lärchenharz, welches in Deutschland überall "improprie" Terpenthin heiße. Da es an echtem Balsam fehle, empfiehlt Cordus statt dessen Nelkenöl! Weniger leicht nimmt er es mit den Vipern, welche diesseits der Alpen fehlen, daher man die Trochisci de Vipera aus Italien beziehen müsse. 4

Ein nicht minder wunderliches Gemisch aus gleichfalls 5 Dutzend Drogen ist das Antidotum, welches mit den Namen Mithridates, Andromachos und Damokrates sowohl in dem vorliegenden

Jesu lebhafte Beziehungen.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vergl. meine Pharmakognosie, 2. Aufl. 1883, p. 69.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Ebenda 130.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Pariser Ausgabe von 1548, p. 156, 160.

<sup>4</sup> Ebenda 324.

Jesuiten - Dokument, als auch bei Valerius Cardus aufgeführt ist. Das Rezept zum "Mithridatium" stammt aus der Mitte des ersten nachchristlichen Jahrhunderts; dieses sowohl als das zum Theriak hatten sich, als wenig rühmliche Armutszeugnisse der Medizin und Pharmacie, bekanntermassen bis in den Anfang des XIX. Jahrhunderts erhalten.

Schade. daß wir über die Geschichte der Apotheke nicht mehr wissen: nicht einmal die Zeit ihrer Entstehung war von den Mitgliedern der Gesellschaft Jesu im Collegio Germanico, ihrem jetzigen Hauptsitze in Rom, zu erfragen und die Ordensarchive sind zum Teil dem großen Königlichen Staatsarchive einverleibt, zum Teil nach Fiesole bei Florenz gebracht worden, wo der Jesuitengeneral residiert. An beiden Orten wurden mir Aufschlüsse versprochen. Inschriften, welche noch an den Wänden der ehemaligen Apotheke erhalten sind, vermögen wenigstens einiges zu berichten. Papst Urban VIII. unterzog 1630 und 1640 die Apotheke einer halbstündigen Besichtigung. Eine schwarze Marmortafel mit Wappen besagt, daß am 2. Juni 1717 Jacob III., König von Großbritannien, "hanc Pharmacopoeam regia majestatis praesentia decoravit", 1 Eine andere Inschrift gilt dem Besuche des Papstes Clemens XI., der purpurgekleideten Kardinäle und anderer Würdenträger am 7. Oktober 1718. Benedict XIV. stellte, wie weiter zu lesen ist, im Jahre 1741 dieser Offizin das bisher sehr geschmälerte Recht des Verkaufes (von Arzeneimitteln) zum Teil wieder her. Dieses bezieht sich auf Klagen der Apotheker in Rom, welche sich durch die Jesuitenapotheke beeinträchtigt erklärt hatten, so daß der genannte Papst gegen den Orden eingeschritten war. Es scheint also, daß dieser schließlich doch wieder die Oberhand bekam. Bekanntermaßen ist es ein Verdienst der Jesuiten, die Chinarinde in Europa bekannt gemacht zu haben; vermutlich erfolgte dieses zum guten Teile durch Vermittelung der Ordensapotheke. Das neue Heilmittel führte geradezu den Namen Pulvis jesuiticus oder Pulvis patrum.<sup>2</sup> Aber ausser diesem wurden dort noch andere Arzeneistoffe und Genussmittel gehalten, namentlich auch Kakao und Schokolade.

Ich habe schon gelegentlich<sup>3</sup> hervorgehoben, wie interessant ein genauer Überblick der naturhistorischen Leistungen der Jesuiten sein

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vom eigenen Volke als Hochverräter erklärt, brachte diese Majestät den größten Teil des Lebens, von 1719 bis 1766, in Rom zu.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> s. meine Pharmakognosie, 2. Aufl., 1883, p. 542.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Archiv d. Pharm. 219 (1881), p. 402; vergl. auch Pharmakognosie, p. 502, 621 und 768.

müßte. Ihre sehr bedeutende Handelsthätigkeit verschaffte ihnen aus den verschiedensten Ländern wertvolle Produkte, darunter besonders auch Heilmittel. Vermutlich wurde damit namentlich die Ordensapotheke in Rom versehen, aber auch in anderen Städten unterhielt die Gesellschaft Jesu eigene Apotheken. So z. B. in Paris, wo im Jahre 1696 "le frère du Soleil, tres-habile Apoticaire du Collège des Jésuites" genannt wird.6 In Manila war der Jesuit Georg Joseph Camellus um die gleiche Zeit als Apotheker thätig. Die Gegner des Ordens griffen übrigens dessen Handelsthätigkeit gelegentlich mit Heftigkeit an. 7

Die Geschichte stellt große Anforderungen an den Beobachter, welcher sinnend die Gefilde und Berge zwischen Rom und Neapel durchwandert oder auch nur von dem eilenden Zuge aus zu überblicken vermag. Mitten in diesem weiten Schauplatze unendlich wechselvoller Menschengeschicke thront 500 m hoch oben Monte Cassino. In dieser heute noch sehr stattlichen burgartigen Ursprungsstätte des Benediktiner-Ordens lebte ungefähr von 1072 bis 1106 Constantinus Africanus, nachdem er sich die Summe der damaligen Gelehrsamkeit mit Einschluss der Medizin zu eigen gemacht hatte. Die letztere hatte ihn nach Salerno geführt, wo Constantin der hervorragendste Lehrer und Schriftsteller der dortigen, so sehr berühmten medizinischen Schule wurde. Warum er diese Stellung mit dem Kleide San Benedetto's vertauschte, ist unbekannt; seine wissenschaftliche Thätigkeit erlitt durch die Strenge der Klosterzucht keinen Abbruch, denn namentlich seine Hauptwerke sollen gerade in Monte Cassino verfasst worden sein. Die großartige Landschaft ist von reicher, anmutiger Manigfaltigkeit, wie geschaffen zum abschließenden Zusammenfassen der Ergebnisse einer langen, gesegneten Lebensthätigkeit. Salerno, Monte Cassino, Constantinus Africanus sind auch für die Pharmacie bedeutsame Namen; aber kaum ist noch zu hoffen, dass es der emsigsten Forschung gelingen könne, volles Licht darüber zu verbreiten. Die äußere Häßlichkeit der zur

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Labat, de l'ordre des Frères Prêcheurs, Nouveau voyage aux isles de l'Amérique II (1742), p. 42.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Vergl. z. B. Sammlung der neuesten Schriften, welche die Jesuiten in Portugal betreffen, aus dem Italienischen übersetzt, I. (Frankfurt und Leipzig 1760), p. 257. — Auch Victor Schultze, im Sonntagsblatt des "Bund", Bern, November 1882, p. 373 u. 381: Der Welthandel der Jesuiten im XVII. und XVIII. Jahrhundert (ohne Quellenangabe).

Zeit des Kunstverfalles, 1727, aufgeführten Kirche, im Innern ein Schatzkasten edler, fein polirter Gesteine, erinnert in keiner Weise an die mittelalterliche Pracht. Auch von der Apotheke des Klosters ist nur noch der Rezeptiertisch, gegenwärtig in der Sagristia, zu sehen, allerdings ein treffliches Kunstwerk in guter Holzarbeit, wie es wohl nur wenige Apotheken aufzuweisen haben mögen. Doch sieht der Tisch keineswegs danach aus, als stammte er aus jenen entlegenen Jahrhunderten der höchsten Blüte des stolzen Benediktinersitzes, dessen Ansehen einst unübertroffen die katholische Welt mit Bewunderung erfüllte. Die mächtigen Metallthüren der Kirche, Jahrhunderte älter als diese selbst, zählen noch heute in Silberschrift die kaum übersehbaren, zum Teil weit entlegenen Besitzungen auf, welche Monte Cassino einst sein eigen nannte.

In Neapel gibt es Apotheken, zum Teil allerdings von vorwiegend englischem, deutschem oder französischem Gepräge, welche den besten Eindruck machen, in vielen Fällen aber, z. B. sogar im Corso Vittorio Emanuele, steigt dem Beschauer Schamröte ins Gesicht, wenn er über einer unsagbar verkommenen Schmutzbude entsetzt die Aufschrift Farmacia erblickt.

Den Spuren des merkwürdigen Giambattista Porta nachgehen zu wollen, wäre wohl eben so unmöglich als nutzlos. Gegen Ende des XVI. Jahrhunderts hatte dieser vornehme Neapolitaner in seinem Hause eine "Accademia de' Segreti", eine naturforschende Gesellschaft, gegründet, deren Unterdrückung damals auf Papst Paul's V. Wink erfolgte. Die berühmte römische Accademia dei Lincei machte das Unrecht gut. In Rom erschien 1608 Porta's Destillationsbuch, in Neapel schon früher das landwirtschaftliche Buch "Villae", beide wie noch andere seiner Schriften mit einer Fülle von guten Beobachtungen, obwohl es auch an zeitgemäßen Wunderlichkeiten nicht fehlt.

In Neapel führen die pompejanischen Altertümer des Museo nazionale in weit entlegene Jahrhunderte zurück. Die Sammlung "Comestibili" bietet außer Lebensmitteln mancherlei der Pharmacie im weiteren Sinne nicht so ganz fremde Dinge dar. Unsere Kollegen dienten ja doch wohl in ausgedehnter Weise auch der Kosmetik und führten bekanntlich noch im Mittelalter allerlei feinere Genußmittel. Zu solchen Zwecken, vielleicht in pharmaceutischen Händen, mögen manche der in überraschender Abwechselung der Formen in Pompeji aufgefundenen Glasgefäße bestimmt gewesen sein. Recht bemerkenswert ist die Ab-

blätterung, welche den mit Geschicklichkeit und größtenteils mit gutem Geschmacke ausgeführten Glasgefäßen ein ganz eigentümliches Ansehen verleiht. Die Verwitterung ist wohl hauptsächlich Folge des Angriffes von Wasser und Kohlensäure, welche so viele Jahrhunderte hindurch anf das Glas einzuwirken vermochten. In Glas eingeschmolzene Flüssigkeit erinnert an Wein, welcher, in dieser Weise der Zeit trotzend. gelegentlich den Verstorbenen mitgegeben worden zu sein scheint. Berthelot hat den Inhalt eines solchen, sehr merkwürdigen Gefäses, 1 welches in Aliscamps (Campi Elysei) unweit Arles in einem Kirchhofe aus römischer Zeit gefunden worden war, durch genaue Untersuchung als Wein erkannt; ähnliche zugeschmolzene Gefäße alter Glasmacherkunst sind auch sonst bekannt. Die Untersuchung der in Neapel aufbewahrten mancherlei Reste von Speisen und Früchten würde immerhin von Wert sein. De Luca 2 hat Brot aus einem Backhause in Pompeji untersucht, dessen Form mit heute noch in Sizilien üblichem Gebäcke übereinstimmt. In der gleichen Backstube gefundener Weizen ist braunschwarz und porös; die äußere Form hat sich erhalten, aber Stärke Zucker, Proteinstoffe und Fett sind verschwunden, ohne Zweifel in Form von Kohlensäure und Wasser, also wohl infolge eines Vorganges, den Berthelot3 mit der Bildung von Braunkohle vergleicht. Auch die von Palmeri 4 ausgeführte Untersuchung eines Dutzends Farben, von welchen ein pompejanischer Künstler Proben, leider aber gar zu spärliche. hinterlassen hat, ist beachtenswert. Nur eine dieser Mischungen enthielt organische Stoffe, darunter, wie es Palmeri sehr wahrscheinlich macht, Kermes, die Schildlaus (Coccus Vermilio, G. Planchon) der Quercus Ilicis. Dioskorides 5 wie Plinius 6 kannte diesen Farbstoff, Kokkos oder Coccus, sehr wohl; aus Heyd's gründlicher Darstellung? und Planchon's Abhandlung "Le Kermès du Chêne" (Paris et Montpellier 1864, p. 475) ist die Bedeutung dieser Farbe im Altertum und Mittelalter ersichtlich. In den übrigen Mischungen jenes Künstlers fanden

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Abbildung: Journ. de Pharm. et de Chim. XXVI (Paris 1877) p. 12.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Ebenda XLIV. (1863), p. 398.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Ebenda XLIV., p. 402, auch Jahresber. d. Chemie 1863, p. 763.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Gazzetta chimica italiana VI. (1876), p. 44.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> De Materia medica, lib. IV. cap. 48; Sprengel's Ausgabe I. 541.

 $<sup>^6</sup>$  Nat. Historia XVI., p. 12, und XXII., p. 3; Littré's Ausgabe I., p. 573, und II., p. 75.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Geschichte des Levantehandels im Mittelalter II. (1879) 609.

sich gelber und roter Ocker, Grünspan, Minium, wie zu erwarten war; solche Farben vermochten freilich der Zeit zu trotzen. Zweifelhaft scheint wohl die Verwendung von Kobalt in der alten Welt zu sein.

In Palermo hält der Apothekerstand etwas auf sich; im Toledo, jetzt Via Vittorio Emanuele, trifft man zwei Apotheken, deren Besitzer sich auf dem Geschäftsschilde als Professoren zu erkennen geben. Doch gibt es freilich im Gegensatze dazu z. B. in dem unsagbar jammervollen, nun glücklicherweise zur Säuberung ausersehenen, Quartiere Lo Spasimo, wie im Corso Calatafimi entsetzlich ärmliche Buden mit der Aufschrift Farmacia, welche mit jenen elendesten Apotheken Neapels wetteifern.

Bei recht ungünstiger Witterung zeigte das Thermometer am 24. März mittags in Palermo doch die behagliche Temperatur von 15°C., so daß zwischen heftigen Regengüssen eine erste Besichtigung des botanischen Gartens möglich war, dessen amtliche Leitung dem Cavaliere Todaro, einem der gesuchtesten Advokaten, überdies auch kenntnisvollen Botaniker, zusteht, in Wirklichkeit aber von dem wohlunterrichteten Assistenten Dr. Rofs besorgt wird; das einigermaßen an ägyptische Tempel erinnernde Gebäude enthält nicht unangemessene Räume zu Unterrichtszwecken sowie zur Aufbewahrung des Herbariums. vorhergehende Winter war selbst in Palermo recht rauh gewesen, daher selbst hier noch keine große Blütenpracht entfaltet war. Die starren, dunklen Blätter der stattlichen Ficus rubiginosa und andere Arten wechseln in den Baumgängen ab mit den Riesenfiedern der Palmen; Dracaenen und ihnen ähnliche Yucca-Arten neben schlanken Bambusen und den eleganten Melaleuca bringen erfreuliche Abwechselung in jene ernsten Baumreihen. In solche läßt sich nicht einfügen die großblätterige Ficus religiosa L., welche, aller Zucht und Ordnung spottend, mit ihrem weit ausholenden Astwerke und den abenteuerlich daraus herabstrebenden Luftwurzeln alles zu überwuchern und die Nachbarschaft zu erwürgen droht. Das Dickicht einiger abgelegenen Stellen des Gartens, welche diesem unbezwingbaren Baume überlassen bleiben, mag ja wohl ein recht gutes Bild der Kraftfülle tropischer Vegetation darstellen; kein anderer Garten Europas kann es in dieser Hinsicht mit Palermo aufnehmen, wo die mittlere Temperatur des Januars sogar 100 C. übersteigt. Unter den vielerlei auffallenden Formen der hier angesiedelten Pflanzenwelt ragen sehr fremdartig hervor die an Kaktus erinnernden, kahlen, dornigen Euphorbia-Arten,

z. B. Euphorbia tetragona Haworth vom Kap, welche ebensosehr von scharfem Milchsafte1 strotzt, wie die ihr ganz ähnliche, doch viel kleinere nordwestafrikanische Euphorbia resinifera Berg, welche das "Euphorbium" liefert, und alle anderen 700 Euphorbia-Arten. andere Form stellt die beblätterte Euphorbia splendens dar, welche keinem mitteleuropäischen Gewächshause fehlt, hier aber, frei gedeihend. holzige Stämme entwickelt. Der Familie der Nyctagineae gehört die herrliche Zierpflanze Bougainvillea spectabilis Willdenow an, deren niedliche Blumenröhren verdeckt und an Farbenpracht weit übertroffen werden von den drei Blättern der rot oder gelbrot schimmernden Hülle; die mehrere Centimeter dicken Stämme der hochklimmenden Bougainvillea sind mit einer sehr mächtigen, hellgelblichen Korkbekleidung versehen, welche näherer Untersuchung in mehrfacher Hinsicht wert wäre. Das mit dem ersten französichen Weltumsegler Bougainville (1766-1769) weniger vertraute sizilianische Gärtnervolk hat sich den Namen der brasilianischen Pflanze als "Mongibellia" mundgerecht geformt.

Neben dem botanischen Garten breitet sich seit einem Jahrhundert einer der städtischen Gärten, Villa Giulia oder Flora, nach der Küste hin aus. Wenn auch eine ziemlich steife Anlage, gewährt sie doch durch ihren Reichtum an schönen und merkwürdigen Pflanzen, durch die entzückenden Blicke auf die Stadt, die Conca d'oro, nach See und Gebirge, wie nicht minder durch den dichten Schatten ihrer Ficusalleen hohen Genuss; der am anderen Ende der Stadt gelegene, mehr naturwüchsige Giardino inglese, aus dessen lichten Pinienhainen das Auge über die herrlichsten Landschaftsbilder schweift, ist weniger gut gehalten. Auch an Privatgärten reicher Sizilianer oder Fremder ist kein Mangel. Villa Belmonte, am Fusse des Monte Pellegrino, ist schon ausgezeichnet durch die alles überragende, freie Lage und durch den allmählichen Übergang sorgfältiger Gartenkunst in die Üppigkeit der zu dieser Jahreszeit im saftigsten Grün und reichem Blütenschmuck prangenden, wild wachsenden, einheimischen oder gänzlich eingebürgerten Pflanzenwelt. Von den dunklen Felsen hebt sich das Grün der äußerst zierlichen Büsche der Euphorbia dendroides L. ab, und zwischen die Blöcke drängen sich die holzigen Stämme der Rumex orientalis. Unweit Porta nuova liegt eine ehemalige Moschee, jetzt die verfallene Kirche San Giovanni degli Eremiti, deren ursprünglich

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vergl. Henke, Archiv d. Pharm. 224 (1886) 752. Arch. d. Pharm. XXVII. Bds. 22. Heft.

sehr schöner Kreuzgang in baulicher Hinsicht trostlos, botanisch um so anziehender aussieht. Säulen, Nischen, Bogen und Friese sind überwuchert und verdrängt durch die kraftvollen Stämme und Stengel eines untentwirrbaren Dickichts klimmender und schlingender Rosen. Clematis, Ficus, Lycium u. s. w.; besonders machen sich die derben. großen Blätter der leider noch blütenlosen Clematis macrophylla bemerklich. Villa Tasca hingegen zeigt in vollem Maße, was gärtnerische Sorgfalt hier zu Lande zu leisten vermag. Köstlich in das freudige Grün der Mandelgärten gebettet und reichlich mit Wasser versehen, bietet die Villa eine erlesene, nicht allzu große Zahl mächtiger Bäume, Gebüsche und kleiner Zierpflanzen. Viel reicher, obwohl weniger anmutig, ist Villa Sofia (oder Whitaker). Wohl mag die Angabe richtig sein, daß die dortige Ceratonia Siliqua mit einem Stamme von mehr als 1 m Durchmesser drei Jahrhunderte gesehen hat. Noch eindrucksvoller kommen mancherlei Palmen hier zur Erscheinung, wie z. B. die unvergleichlich schöne Phoenix leonensis oder Cocos plumosa. Berberis asiatica Roxburgh aus dem Himalaya, geschichtlich und chemisch gleich merkwürdig, 1 Photinia serrulata Lindley (Thunberg's Crataegus glabra) aus Japan. Raphiolepis ovata Lindl., wie die vorige eine Rosacee, Bignonien, Russelia juncea Zuccarini (Scrophulariaceae) seien als Vertreter blütengeschmückten Buschwerkes erwähnt.

In der geschichtlich so merkwürdigen Ebene des einst schiffbaren, jetzt verschlammten und versandeten Flusses Oreto lagen die von den Saracenen betriebenen Zuckerrohrfelder, für welche Kaiser Friedrich II. im Jahre 1239 sachkundige Leute aus Tyrus kommen ließ,<sup>2</sup> wo die

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Flückiger and Hanbury, Pharmacographia, London 1879, p. 34 Dymock, Materia medica of Western India 1885, p. 36; Flückiger, Archiv d. Pharm. 226 (1888) 1018.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Huillard-Bréholles, Historia diplomatica Friderici secundi. V. (Paris 1857), p. 574: ..., quod juxta consilium tuum mittimus licteras nostras Riccardo Filangiero (dem Statthalter des Königreiches Jerusalem) ut inveniat duos homines qui bene sciant facere zuccarum et illos mittat in Panormum pro zuccaro faciendo; tu vero licteras ipsas eidem Riccardo studeas destinare et hominibus ipsis venientibus eos recipias et facias fieri zuccarum et facias etiam quod doceant alios facere quod non possit deperire ars talis in Panormo de levi".... Datum Sarzani XV. Decembris XIII. indictionis (anno 1239). Das Schreiben ist an den kaiserlichen Kanzler Petrus a Vinea gerichtet. — Vergl. übrigens auch Heyd, l. c. II, p. 671; Pharmacographia, p. 716.

Zuckerfabrikation in hoher Blüte stand. Noch im Jahre 1537 wird von reichem Ertrage des Zuckerrohres in der Ebene von Palermo berichtet1 und kilmmerliche Überreste dieser Kultur haben sich noch bis in unsere Zeit erhalten. Nachdem aber um 1580 Zucker aus Südamerika nach Palermo gelangt war (Brasilien lieferte schon zu Anfang des XVI. Jahrhunderts Zucker), konnte sich die Pflege des Zuckerrohres in Sizilien nicht mehr lohnen. In jener Ebene, wo auch die hochgespannten Bogen der 1113 erbauten, jetzt längst überflüssigen Brücke über den Oreto (Ponte del Ammiraglio) den Wandel der Zeiten bekunden, erheben sich heute nur noch die schlanken Schäfte der "Canna" ohne Zucker, d. h. der Arundo Donax, eingefaßt von riesigen Hecken des Lycium europaeum L. Die Dornen haben ihm die Namen Christusdorn, Inchioda Cristi oder Spina Cristi, eingetragen. Wenn einmal das 1863 von Husemann und Marmé aus den Blättern des mageren Lycium barbarum gewonnene Lycin C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> von einem Pharmakologen aufgegriffen werden sollte, so wären jene überaus reich beblätterten Hecken von Lycium europaeum sicherlich als ausgiebigeres Material zu empfehlen.

Den Arabern ist wohl auch ohne Zweifel die erneute Einführung des Safrans in Sizilien zu verdanken; das abschließende Vorgebirge an der Ostecke des Golfes von Palermo heißt Capo Zaffarano, doch ist es freilich sorgfältiger Nachforschung nicht gelungen, einen urkundlichen Beweis für jene Annahme und für ehemaligen Anbau des Gewürzes an dem genannten Kap beizubringen. Ebensowenig scheint eine Beziehung von Zafferana Etnea, im südöstlichen Gebiete des Aetna, nachgewiesen zu sein. Nur selten kommt heute noch gelegentlich ein kleiner Posten Safran auf den Markt von Palermo; bei Agira,2 dem uralten Agyrium, ganz im Innern der Insel, nordöstlich von Castrogiovanni, haben sich

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> J. H. von Riedesel, Reise durch Sizilien und Großgriechenland. Zürich 1771 (ohne Namen des Verfassers), p. 80, sagt noch: "Avola... welches seiner Zuckerplantagen und -Siedereien wegen besucht zu werden verdient. ... hier, in Melilli und anderen Orten wurde vor Zeiten viel Zucker gebaut und die ganze Insel damit versehen. Das Rohr wird im September geschnitten, zerknürschet und ausgekocht. Jetzt ist westindischer Zucker durch die Holländer billiger zu haben."

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Theobald Fischer, Beiträge zur physischen Geographie der Mittelmeerländer, besonders Siziliens. Leipzig 1877, p. 149. — Auf diese ungemein gehaltvolle Schrift wäre übrigens auf Schritt und Tritt zu verweisen; wer sich über Sizilien belehren will, darf sie nicht übersehen.

noch Safranpflanzungen erhalten, welche möglicherweise viel weiter zurückgehen als die Araberherrschaft (827 bis 1070) in Sizilien. Dioskorides und Columella kannten ja schon sizilischen Safran.

Ähnlich verhält es sich mit der Manna; Fraxinus Ornus, der Mannabaum, ist in Sizilien einheimisch, wie im übrigen Italien, aber es ist sehr wohl möglich, dass dessen Kultur zuerst von den Arabern ausgegangen ist. Darauf könnte sich vielleicht der Manna-Berg, Gibilmanna, unweit Cefalù beziehen, doch ist auch dieses nicht zu beweisen. Am 31. März blühte in der Umgebung der Stadt schon manche Mannaesche, z. B. in den Pflanzungen bei Santa Maria di Gesù, auf dem Wege nach Gibilrosso und in der Favorita, wo besonders an dem oberen Wege nach Valdese recht ansehnliche Stämme von 2 dm Durchmesser zu sehen sind. Bedeutung der Manna ist in der Abnahme begriffen; in Kalabrien wird sie nicht mehr gewonnen und in Sizilien nur in den nördlichen Gegenden. Westlich von Palermo sind es die Bezirke Capaci, Cinisi, Terrasini-Favarotta, östlich von der Hauptstadt Cefalù und Lascari bei Castelbuono und Geraci am Madonien-Gebirge, welche sich noch allein mit diesem Geschäfte befassen. Da die Manna erst im Juli und August gesammelt wird,2 so waren nur eben die vernarbten Einschnitte an den Stämmen als Zeugen des Geschäftes zu sehen und in der Stadt Palermo das fast geräumte Lager eines der bedeutendsten Händler und Eigentümer, Sig. Salvatore Parlato, Piazza Croce Vespri. - Noch unerklärt ist die Bildung des süssen Saftes in der Rinde dieser schönen Esche, deren duftige, weiße Blütenbüschel und frische Fiederblätter sich eben jetzt zierlich in den milden Frühlingslüften wiegten und noch hoch oben an den Berglehnen kenntlich waren.

Schade nur, daß der Mannabaum auch von jener Krankheit betroffen ist, welche wir mit dem entsetzlichen Worte Überproduktion bezeichnen. Die Nachfrage sinkt, die Mannabauern finden ihre Rechnung nicht, verderben sich selbst den Markt, geben aber ihr hübsches Geschäft doch nicht auf. Wie viel verständiger wäre es, ihre öden Berge mit dem Sughero, der Korkeiche, zu bepflanzen. Aber vergebens sieht man sich in Sizilien danach um; kaum Anfänge der Korkgewinnung sollen vorhanden sein. Und doch gedeiht Quercus Suber, vielleicht schon im Altertum (oder durch die Araber?) eingeführt, so gut, daß Dr. Roß

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Hanbury, Science Papers 1876, p. 357.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> S. meine Pharmakognosie, p. 21.

den Baum z. B. im Walde von Ficuzza, am Nordabhange der Rocca Busambra, südlich von Palermo, so gänzlich verwildert traf, als wäre er hier zu Hause; wie die Mannaesche etwa bei Geraci in Höhen von 1000 m gedeiht, so auch Quercus Suber. Der Verbrauch des Korkes wird nie aufhören, immer in stetiger Zunahme bleiben, nur tritt der Beginn der Ertragsfähigkeit bei der Korkeiche im Durchschnitte vielleicht ein wenig später ein als bei der Mannaesche. Der Arbeitslust des sizilianischen Bauern würde die Mehrleistung, welche die Gewinnung des Korkes voraussetzt, kaum schwer fallen; sie würde sich lohnen und sogar noch andere Erwerbszweige im Gefolge haben. Es käme nur darauf an, mit liebgewordener Gewohnheit zu brechen, um die von den Vätern betriebene Mannagewinnung aufzugeben.

Einen noch reizenderen Sitz als Monte Cassino haben sich die Benediktiner im Jahre 1174 in dem von Palermo aus so leicht erreichbaren Monreale, dem 350 m über dem Meere gelegenen Königsberge, zu sichern gewußt. Was von der alten Abtei heute noch übrig ist, selbst abgesehen von den ergreifenden, goldstrahlenden Mosaiken des Domes, welche denen von Ravenna kaum nachstehen, übertrifft bei weitem die Pracht von Monte Cassino. So auch wohl der Blick auf die vom Fusse des Berges nach den gegenüber liegenden Höhen von Parco ausgebreitete Landschaft. Sie war allerdings nicht mehr in das Rosa der Mandelblüte getaucht, welches schon Ende Januar und anfangs Februar bewundert sein will, aber aus dem Grün der Mandelbäume, Limonen und Orangen schimmerten die goldenen Früchte herauf, dazwischen mattgrüne Ölbäume und hier und da an dem mächtigen Wuchse kenntliche Johannisbrotbäume. Carubi, ebenfalls noch ein arabischer Laut. An den dunklen Felsen, welche von der Landstraße hoch ansteigen, hat besonders Opuntia ficus indica Haworth (Cactus Opuntia L.) vortreffliche Standorte gefunden; es ist jene Form des Kaktus, welche weniger Stacheln, aber reichlicher Früchte trägt, daher überall mit Vorliebe gezogen wird. Am Ätna trifft man mehr die zu Einzäunungen verwendete Opuntia amyclaea Tenore, in der Provinz Messina die kleinere, mit starken Stacheln ausgestattete Opuntia Dillenii Haworth, deren Früchte nicht genießbar sind. Die saftreichen Früchte der erstgenannten Kaktusart, Fichi d'India, reifen im Spätsommer und sind wenig haltbar; nur hier und da fanden sich in den Obstbuden der Hauptstadt noch einige vor. Dagegen waren bereits Nespole di Giappone, japanische Mispeln, die schön gelben Pflaumen der Photinia japonica Franchet

und Savatier (Eriobotrya japonica Thunberg), wenn auch noch nicht in großer Menge und voller Reife, zu haben.

Der eben genannte, ursprünglich wohl eher China angehörige Baum ist im Jahre 1787 mit einer ganzen Anzahl nutzbarer Pflanzen und Ziergewächse durch Sir Joseph Banks nach England gelangt, 1 so daß man sich nunmehr durch ganz Italien bis an den Genfer See, sogar noch in Biasca im Tessin, wenigstens der stattlichen Blätter der Photinia erfreuen kann. Dieses Obst mußte erst nach Brasilien wandern; bis ihm eine chemische Untersuchung gewidmet wurde. Der unermüdliche Peckolt 2 hat gefunden, daß der säuerliche Geschmack von Citronsäure herrührt; auch die übrigen Bestandteile sind solche, die sich in anderem Obste gleichfalls finden. Die bitteren Samen enthalten jenen noch nicht genau bekannten Stoff "amorphes Amygdalin", aus welchem beim Kauen oder beim Einweichen in Wasser die giftige Blausäure entsteht.

Kaum bedarf die "Aloë" der Italiener Erwähnung, nämlich die allverbreitete Agave americana, welche jetzt neben Kaktus so viel zu dem landschaftlichen Aussehen weniger bebauter Stellen beiträgt und wie letzterer aus der Neuen Welt eingewandert ist. Zambarone, die Faser der gewaltigen Agavenblätter, dient zu jenem schön weißen Flechtwerke, womit in Sizilien, besonders in Messina, hübsche Stühle bestrickt werden, eine Verwendung, welche der Agave immerhin bei weitem nicht die Bedeutung der nahrungspendenden Opuntia verleiht; denn sogar die bandhörnigen Ziegen Siziliens verstehen es, das saftige innere Gewebe der Opuntien herauszuschälen. Diesen und den Agaven gesellen sich an den Felshängen von Monreale die leuchtenden Büsche der Euphorbia dendroïdes, auch wohl Asphodelus fistulosus L., Biscutella lyrata L. in Menge bei.

Das sehr wohlschmeckende Brot auf dem Lande darf vielleicht auch an die arabische Zeit erinnern, insofern, als es mit Giuggiolina, dem leicht gerösteten Samen von Sesamum indicum DC., bestreut ist. Zu diesem Zwecke wird die Sesampflanze<sup>3</sup> in kleiner Menge bei

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Siehe Rein, Japan II (1886) p. 100, 331.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Zeitschr. d. allgemeinen österr. Apotheker-Vereins, 1886, No. 1 bis 3. auch Jahresber. d. Pharm. etc., 1886, p. 81.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Abbildung: Bentley and Trimen, Medicinal Plants, p. 198. — Vergl. weiter Jahresber. d. Pharmacie, 1866, p. 63; Dymock, Materia medica of Western India, 1885, p. 549; A. de Candolle, Origine des Plantes cultivées, 1883, p. 337; Hehn, Kulturpflanzen etc. 1877, 145.

Augusta, nördlich von Syrakus, bei Terranova und Nolo im äußersten Süden der Insel, angebaut, in größtem Maßstabe aber der Ölgewinnung halber in den Tropenländern. Möglich, daß die Pflanze deshalb und zum Bestreuen von Backwerk von den Arabern mitgebracht wurde; aus ihrer Sprache stammt eine zweite Benennung, Gingeli, welche ebensogut in Indien wie in Italien gehört wird. Außer dem Sesamsamen dienen übrigens im Oriente auch Samen von Nigella sativa, Kümmel, sowie Leinsamen zu dem genannten Zwecke.

Nach Santa Flavia durchfährt man eine Eisenbahnstrecke, welche von mannshohen, in voller Blüte glühenden Pelargoniumhecken eingefaßt ist, über welche sich schwer beladene Limonenbäume oder frisch belaubte Mandelbäume neigen. Auf dem nahen Hügel des Monte Catalfano zeugen ziemlich umfangreiche Trümmer noch von etwelcher Pracht der ursprünglich phönikischen Stadt Soluntum, über deren Schicksale, wie es scheint, selbst die Philologen vom Fache wenig unterrichtet sind. So viel steht fest, daß ihre Lage bewunderungswürdig ist, eine Aussicht gewährt, welche nordwärts über die ferne Insel Ustica hinausreicht, nach Osten die Küste bis Cefalù beherrscht und nordwestlich im Pellegrino ihren Abschluß findet; nach Süden überblickt man die oben erwähnte gesegnete Landschaft, die Weinberge von Casteldaccia und anderen in Palermo beliebten Lagen feuriger Weine. Den Nordabschluß des Bildes übernimmt das nahe Capo Zaffarano.

Kaum sind auf der Höhe, wo sich einst die Stadt Soluntum erhob, noch einige spärliche Reste von Pflanzen übrig geblieben; die Ziegen, welche ja im gesamten Mittelmeergebiete so großen Schaden stiften, haben auch hier übel gehaust und kaum den Scapazzo, Chamaerops humilis L., die einzige Palme Europas, einigermaßen verschont. In unglaublicher Zahl durchziehen die Ziegen jeden Morgen die Stadt Palermo, ein großer Unfug nach jeder Richtung hin, so nett auch die eigenartigen Tiere aussehen.

Die ganze Fülle der Frühlingsvegetation läßt sich auf dem reizenden Pfade genießen, welcher über Acqua santa, um den Monte Pellegrino herum, nach der Bucht von Mondello in die Conca d'oro und durch die ausgedehnte Villa Favorita zurück nach Palermo führt. Eine Menge farbenreicher Blüten leuchten aus den Olivenhainen auf dem Küstensande zwischen den Opuntiahecken heraus; ganze Strecken glänzen im reinen Golde der Oxalis cernua Thunberg, welche vermutlich schon vor Jahrzehnten vom Kaplande eingewandert und nun in manchen

Gegenden Italiens massenhaft heimisch geworden ist. Sie wächst ebenso tippig auf Corsica, Sardinien, sogar noch auf Lampedusa (Dr. Rofs), der fernsten Insel Italiens, wie gerade in der ganzen Umgebung Palermos, auch bei Messina. Mit der Oxalis verbinden sich blühende Anemonen. Adonis, Calendula, Senecio, Gladiolus, Linaria, Asphodelus, Cerinthe, Anagallis, Anthemis, Silene, Veronica, Biscutella zu einem bunten Wiesenteppich von höchster Anmut, ähnlich wie er ein Vierteljahr später in der mittleren Alpenregion zu treffen ist. Auch sonst möchte man versucht sein, den höhlenreichen, zerrissenen Nordabsturz des Monte Pellegrino selbst mit der Hochalpenwelt zu vergleichen, wären nicht die Felsbänder mit den stattlichsten Johannisbrotbäumen und den zierlichen Büschen der Euphorbia dendroides bestanden und würde nicht das Gelände am Fusse des Pellegrino hier zernagt und dort erweitert durch die blauen Wogen. Bald nach der stillen Bucht von Mondello betritt man die mit Recht gefeierte Conca d'oro, die reiche Thalmulde, welche sich südwärts um die Stadt herum entfaltet und ienseits an die vielgestaltigen Berghänge anschmiegt, um das unvergleichliche Landschaftsbild abzuschließen, in dessen Mitte Palermo, "la felice", thront.

Ganz unerschöpflich ist in der That die Abwechselung der einzelnen Bilder, welche sich aus einer so reichen Bodengestaltung ergeben. Selbst das Ackerland der Conca d'oro, außerhalb des Gürtels der Gärten, ist weit entfernt von Einförmigkeit. Getreide, Artischockendisteln, Wein, Oliven, Solanum Lycopersicum (Pomi d'oro), Canna (Arundo Donax), Bohnen, Mandelbäume, Agrumi, Eriobotrya wetteifern in erfreulicher Üppigkeit. Neben einheimischen Dornen, Disteln und anderen derartigen Wegelagerern ragt bei Mondello auch das südafrikanische, stachelige Solanum sodomeum L. mit blauen Blüten und saftigen, gelben Beeren kräftig aus den Hecken heraus; es zeichnet sich, wie ein italienischer Chemiker Mazzaghi 1857 angab, durch Reichtum an Solanin aus, welches sich mit Leichtigkeit aus dieser jetzt in Südeuropa angesiedelten Pflanze gewinnen lasse.

Erhebt man sich wieder aus dem Thalgrunde an die südwestliche Rückseite des Pellegrino, so wechseln auch die Nutzpflanzen, und besonders anziehend sind jene Stellen, wo der Ackerbau nach und nach wieder von der frei waltenden Natur besiegt wird. Leider allerdings eigentlich nicht mehr frei waltende Natur, denn die vollständigste Waldverwüstung hat seit der Araberzeit das Aussehen dieser so wunderschön geformten

Bergwelt wesentlich verdorben. Nur noch sehr wenig ist von eigentlichem Walde zu sehen und jetzt schon verkündet ein ausgezeichneter Kenner der sizilischen Natur, daß die Zeit wohl nicht fern sei, "wo Waldbäume in Sizilien zu den Seltenheiten gehören werden".1

Ein solches Bild der Öde bietet z. B. der Gibil rosso, von wo Garibaldi am 26. Mai 1860 nach Palermo hinabstieg; die weithin siegverkündende Pyramide, ein wohlberechtigtes Denkmal, steht einsam, trauernd mögen die Gegner sagen, auf dem kahlen Bergsattel. Die aussichtsreiche Bergstraße, welche sich hinaufwindet, führt durch Pflanzungen von Oliven, Mandelbäumen, Mannaeschen und Sommacco (Sumach). Schon der Name deutet auch wieder auf die Thätigkeit der Araber, welche vermutlich den Sumach, Rhus coriaria L., aus seiner Heimat, dem Ostgebiete des Mittelmeeres und Vorderasiens, mitbrachten. Wo der Boden für die oben genannten anderen Kulturpflanzen zu rauh ist, beginnt der Sumach und gewährt freilich keinen schönen Anblick, da man das ohnehin nicht ansehnliche Bäumchen im Spätsommer möglichst seiner schlanken, fiederblätterigen Zweige beraubt und diese getrocknet und gemahlen massenhaft in den Handel bringt. Der Sumach enthält, wie vermutlich auch die ostasiatischen und nordamerikanischen Arten der Gattung, die gleiche Gerbsäure wie die Gallen aus Vorderasien, China und Japan, daher er ebenfalls zu allen jenen Zwecken der feineren Gerberei und Färberei gesucht ist.

Jenseits des Gibil rosso dehnt sich eine sumpfige Ebene bis zu der Burgruine und der Stadt Misilmeri, aus deren jetzt namentlich weinreichen Umgebung die "Cannetta", Zuckerrohrfelder, verschwunden sind, welche Kaiser Friedrich II. im Dezember 1239 durch einen in Sarzana, unweit Spezia, erlassenen Befehl vermittelst Dornhecken gegen Hunde zu schützen befahl.<sup>2</sup>

Der allerreichste Blütenschmuck winkt um diese Zeit von den grasreichen, steilen Höhen etwa bei Sa. Maria di Jesù. Wie wäre es möglich,

 $<sup>^{\</sup>rm 1}$  Fischer, p. 137 der oben angeführten "Beiträge".

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> p. 573 des oben schon genannten Urkundenwerkes. An einer anderen Stelle, V. P. 2, p. 750, des gleichen Bandes wird der "Magister Theodorus, philosophus", von dem Kaiser angewiesen, sciropus und zuccarum violaceum genau zu machen und an den Kanzler Petrus a Vine a zu schicken. — In Band IV. P. 1, p. 151 findet sich die Verfügung, daß derartige Präparate in Salerno geprüft werden sollen. — Vergl. Winkelmann, Acta imperii inedita 1880, No. 791; bezügliche kurze Notizen auch schon im Archiv d. Pharm. XXXIII (1843), p. 194.

alles aufzuzählen von der allerliebsten, bescheidenen Bellis annua bis zu der trotzigen Calycotome spinosa Link, die saftigen Kräuter einjähriger Papilionaceen und duftiger Labiaten, des Umbilicus pendulinus DC. (Cotyledon Umbilicus L.), der breitblätterigen Matthiola rupestris Gussone u. s. w. Steif ragen aus dieser Umgebung empor die jetzt noch blütenlosen Blätterbüschel der Meerzwiebel, die noch steiferen Halme des Disagrases, Ampelodesmos tenax Link, oder der verkümmerten Chamaerops humilis. Und daß es auch an Bekannten aus dem Norden nicht fehle, drängen sich überall in den Vordergrund Mercurialis annua, Parietaria officinalis, Sherardia arvensis, Coronilla Emerus. Nur das Frühjahr gewährt solchen Genuß; wenn die jetzt munter rieselnden Wasseradern versiegen, die Gewitter seltener und seltener werden und die Sonne alles beherrscht, dann erinnert keine Blume mehr an die gegenwärtige Pracht.

Aber auch jetzt bietet die Fahrt quer durch die Insel weder in landschaftlicher Hinsicht, noch sonst viel bemerkenswertes, nachdem einmal, bei Termini, die Bahn landeinwärts von der Küste abbiegt. Auf der Höhe, zwischen Roccapalumba und Cammarata, betritt man schon das Gebiet des Schwefels und erfreut sich an weiten Blicken in die offenen Thäler, welche der Pizzo di Cammarata (1576 m) beherrscht. Bis in mindestens 600 m Höhe folgen die Eucalyptusbäume, hier ganz besonders kraftvoll, dem Schienenwege; ein überaus löblicher Gebrauch, die Stationen mit diesem hochragenden Baume zu beschatten, wie es in Italien und Südfrankreich fast zur Regel geworden ist. Hundert und mehr Arten Eucalyptus sind von Müller beschrieben worden, es scheint aber nicht, dafs man in Südeuropa darauf Bedacht genommen habe, neben Eucalyptus globulus auch andere Arten einzuführen, die zwar kaum noch besser gedeihen, aber doch Abwechselung bringen würden.

Auch die Opuntien bleiben in diesem sizilischen Hochlande keineswegs zurück; Australien und Mexiko machen einigermaßen wieder gut, was der europäische Barbar und seine Ziegen verdorben haben.

An schönen Ausblicken nach dem afrikanischen Meere fehlt es nicht, noch bevor der Zug bei Aragona und Comitini die eigentliche Schwefelgegend durchschneidet und endlich am Fuße der alten Akragas, dem heutigen Girgenti, hält.

Ersteigt man den Athene-Felsen, Rupe Atenea (350 m), so schweift der Blick nach dem nahen Porto Empedocle am südlichen Meere und ruht mit Wohlgefallen auf den mächtigen Mandelbäumen, welche, hier schöner als irgendwo gedeihend, geradezu den Südabhang des Höhenzuges bekleiden, statt der Blüten aber jetzt bereits die Fruchtansätze zeigen. Ehrwürdig ragen daraus die berühmten Tempeltrümmer hervor, beredte Zeugen der einstigen Pracht der Agrigentiner. Wo damals die schönsten Gartenanlagen die Tempel umgaben, sproßt jetzt ärmliches Kräuterwerk, zum Teil von staubgrauer Färbung, wie etwa Artemisia Absinthium, Convolvulus althaeoides, Cynoglossum pictum Aiton, Echium italicum. Urginea Scilla bleibt hier, an so sehr ausgesetzter Stelle, mit ihrer Zwiebel fest in dem Felsengrunde wurzelnd. Auch Chamaerops humilis steht nur in kümmerlicher Dürftigkeit am Fuße der Tempelstufen oder an den stolzen zu Boden geworfenen Säulenschäften.

Zum Besuche der Schwefelgruben, miniere die zolfo, ist der April insofern wenig geeignet, als der Betrieb um diese Zeit auf die Förderung des Materials aus der Tiefe beschränkt ist. Dennoch lohnte sich der Besuch der Grube Stretto Cuvello, zwischen den Stationen Comitini Zolfare und Grotte, um so mehr, als dieses mit freundlicher Erlaubnis des Besitzers, Herrn Höfer, geschehen durfte, der mit ebenso großer Sachkenntnis als Liebenswürdigkeit die Führung in diese vor wenigen Jahren noch so verrufene Gegend übernahm. liegt mehrere Kilometer von der Bahn ab; die zu durchwandernde, für Fuhrwerk nicht zugängliche Gegend kann nicht gerade als schön gelten, doch nahmen sich die ringsum aus der weiten Schwefelmulde in der Ferne hoch aufragenden Kuppen ganz prächtig aus und der einem kräftigen Südost zu verdankende rasche Wechsel der leichten Bewölkung gewährte bei der günstigen Morgenbeleuchtung in reizender Folge immer neue Ausblicke nach den Höhen und Tiefen und liefs, wie so oft in südlicher Landschaft, die Waldbekleidung weniger vermissen. Wo nicht nacktes Gestein zu Tage tritt oder die Schwefelindustrie alles verwüstet hat, sprosst auf weiten Strecken das frische Grün des Weizens; auch der Scilla maritima behagt dieser Boden vorzüglich, so daß gelegentlich ganze Ladungen Meerzwiebel, Cipollaccio, von hier nach Malta gehen, um auf Alkohol verarbeitet zu werden, was sich doch eigentlich ebensogut im Lande selbst ausführen ließe. Erst vom 25. Juni ab, nachdem der Weizen geerntet ist, darf das Ausschmelzen des Schwefels beginnen und fortgesetzt werden, bis im Februar das junge Getreide vor der schwefeligen Säure geschützt werden muß. Diese also machte sich nicht bemerklich, Schwefelwasserstoff kaum hier und da ein wenig an einem der nicht zahlreichen Tümpel. Nur das

Auge wurde berührt durch den traurigen Anblick der schwer beladenen, mageren Jungen, welche halb nackt der Miniera di zolfo entströmten. ihre Last dem nahen Haufen Schwefelgestein beifügten und, zum Teil wieder recht munter, in dem Eingange, Buca oder Imboccatura, der Grube verschwanden. Ein wenig menschenwürdiges Dasein führen diese Jungen aus den umliegenden, ziemlich entfernten Dörfern, doch ist es noch nicht so schlimm, wie die Bergwerksarbeit vieler anderer, namentlich nordischer, Gegenden. Den Grubenarbeitern, Picconieri, selbst bietet das Gestein an sich geringe Schwierigkeit, so daß nicht eben häufig gesprengt werden muß. Größere Geschicklichkeit aber erheischt der Aufbau der Gesteinsstücke, wenn es sich um das Ausschmelzen des Schwefels handelt. Der Arditore, Anzünder, beurteilt mit richtigem Blicke den Gehalt der Blöcke, welcher häufig zwischen 20 und 40 Proz. liegt, ihre Form und Größe, auch wohl die Festigkeit, und türmt sie in der gleichen Weise auf, wie man aus Kalkstein den Calcarone baut, um gebrannten Kalk zu gewinnen. Der Arditore säubert ringsum eine Stelle, gibt seinem Schwefel-Calcarone einen geneigten Boden, stapelt die besten Blöcke über und neben einander auf, so daß sie fest, doch nicht unwegsam, zusammenschließen, bedeckt sie mit geringerem Gestein und bekleidet endlich den Calcarone mit noch schwefelärmeren Stücken oder tauben Gestein. Alles muss so berechnet werden, dass der in Brand gesteckte Calcarone bis zu Ende ruhig fortbrennt; die 2000 cbm, welche die größten Calcaroni ungefähr enthalten, müssen thunlichst gleichmäßig durchwärmt werden, um allen Schwefel abzugeben. Der Mantel des Calcarone hat namentlich die Aufgabe, die Züge, welche sich durch das Aussickern des Schwefels in dem inneren Aufbau erweitern und neu bilden, in ihrer Wirksamkeit so zu beschränken, daß nicht mehr Schwefel verbrennt und verdampft, als unvermeidlich ist. Der Calcarone erhält keinen anderen Brennstoff; Sizilien besitzt allzu wenig Holz und die Kohle stellt sich immer noch allzu hoch, davon abgesehen, daß sie ja wohl zur Bildung von Schwefelkohlenstoff führen müßte. Die zum Ausschmelzen des Schwefels erforderliche Wärme muß durch Verbrennung des Schwefels selbst entwickelt werden; 1 Teil würde genügen, um 4 Teile Schwefel auf 1150 zu bringen. Ohne Zweifel wird es auch gut sein, die Hitze nicht wesentlich höher zu treiben, da ja der geschmolzene Schwefel von 2000 an eine viel weniger bewegliche Flüssigkeit darstellt. Ob wohl der Arditore darauf Rücksicht nimmt? Dass dieser mit der theoretischen Menge Schwefel, welche er in SO2

überführt, auch das Gestein genügend erwärmen muß, welches den Schwefel enthält, versteht sich; man muß sich nur darüber wundern. daß der wirkliche Verlust an Schwefel, welchen der Eigentümer, Herr Höfer, am besten zu beurteilen vermögen wird, nach dessen Angabe nur 1/2, statt 1/4, beträgt. — Jedes Kilo Schwefel, das verbrennt, geht in Form von 2 kg Schwefeldioxyd (schwefelige Säure) in die Luft; die Insel sendet alljährlich zwischen Juni und Februar ein paar hundert Millionen Kilogramm, vielleicht 100 Millionen Liter (1 Liter SO2 bei 00 und 760 mm = 2,865 g), jener erstickenden Verbindung in die Atmosphäre. Darüber nachzudenken, was aus dieser ungeheuren Menge Schwefeldioxyd wird, liegt nahe, doch ist, wie es scheint, noch keiner der italienischen Chemiker dieser Frage nachgegangen. (Schlufs folgt.)

# B. Monatsbericht.

# Allgemeine Chemie.

Die schleimige Gärung hat E. Kramer näher studiert. Man versteht unter schleimiger Gärung jenen Vorgang, bei welchem unter gewissen Umständen Flüssigkeiten, welche Zucker, sowie auch Lösungen anderer Kohlenbydrate, welche die nötige Menge von Eiweisssubstanzen und Mineralstoffen enthalten, in einen schleimigen Zustand übergehen. Dem Verfasser zufolge tritt neben diesem Schleime, welcher ein Kohlenhydrat der Formel  $C_6H_{10}O_5$  ist, stets Mannit und Kohlensäure in größeren oder geringeren Mengen auf. Nur bei der schleimigen Milch kann dies noch nicht mit Bestimmtheit behauptet werden. Das zeitweise Auftreten von Milchsäure, Buttersäure und freiem Wasserstoffgas in schleimigen Flüssigkeiten hat dagegen mit der schleimigen Gärung nichts zu thun, sondern ist auf andere parallel verlaufende Gärungsprozesse zurückzuführen. Die schleimige Gärung wird durch mindestens 3 spezifische, von einander gänzlich verschiedene Bakterien verursacht. Der Schleim ist kein Gummi, sondern ein Kohlenhydrat der Formel  $C_6H_{10}O_5$  und dürfte als metamorphosierte Cellulose anzusprechen sein. Derselbe wird durch Alkohol aus den zähen Flüssigkeiten herausgefällt. Er stellt eine weiße, amorphe, fadenziehende Substanz dar, die sich in Wasser nicht löst, sondern nur quillt. Mit Jod wird er nicht gefärbt; von Alkalien wird er unter Gelbfärbung gelöst und geht mit denselben chemische Verbindungen ein, welche von Alkohol als weißer, feinschuppiger Niederschlag gefällt werden. (Monatsh, f. Chemie 1889, p. 467.)

Über die Basen in den Trieben von Solanum tuberosum berichtet R. Firbas. Frische Kartoffeltriebe wurden zu einem Brei zerstampft und 12 Stunden lang mit 2 proz. Essigsäure digeriert. Die Flüssigkeit wurde abgepresst, auf ungefähr 50° erwärmt und in der Wärme mit Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt. Der sich ausscheidende Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und durch Kochen mit

85 proz. Weingeist am Rückflußkühler ausgezogen. Dem heiß abfiltrierten Weingeist wurde noch soviel Salmiakgeist zugefügt, daß eben eine schwache Trübung sichtbar wurde. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit schied sich ein Gemenge von Solanin und Solaneïn aus, welches durch oftmaliges Umkrystallisieren aus 85 proz. heißem Weingeist in vollständig amorphes Solaneïn zerlegt wurde. Aus 200 kg frischer Kartoffeltriebe erhielt Verfasser 27 g Solanin und 35 g Solaneïn.

Das Solanin bildet nadelförmige Kryställchen, schmilzt bei 244°, ist leicht löslich in 85 proz. heißem Weingeist, schwieriger in absolutem Alkohol und Äther, fast gar nicht in Chloroform und Petroleumäther. Es hat die Zusammensetzung  $C_{52}H_{93}NO_{18}$  und wird durch Salzsäure in Solanidin und Zucker gespalten:

$$C_{52}H_{93}NO_{18} = C_{40}H_{61}NO_2 + 2C_6H_{12}O_6 + 4H_2O \cdot \\ \frac{1}{2} Solanidin}$$

Das Solaneïn stellt eine vollständig amorphe, hornartige, gelblich gefärbte Masse dar. Es schmilzt bei  $208^{\circ}$ , ist in 85 proz. heißem Weingeist leichter löslich als Solanin, hat die Formel  $C_{52}H_{83}NO_{13}$  und wird durch Salzsäure gleichfalls in Solanidin und Zucker gespalten, entsprechend der Gleichung:

 $C_{52}H_{83}NO_{13} + H_2O = C_{40}H_{61}NO_2 + 2C_6H_{12}O_6$ 

Die Spaltungsprodukte sind also bei beiden Basen dieselben; nur

die Mengenverhältnisse sind andere.

Das Soladinin  $C_{40}H_{61}NO_2$  wurde durch Umkrystallisieren aus Äther in Form von langen farblosen Nadeln erhalten, welche einen Schmelzpunkt von 191° zeigten. (Monatsh. f. Chemie 1889, p. 541.)

Oxydation des Glycerins durch Bleihyperoxyd. Bei einem Versuche der Oxydation des Glycerins mit Bleihyperoxyd unter Mitwirkung von Ätzkali in wässeriger Lösung bemerkten M. Gläser und Th. Marowski eine schon bei gelinder Erwärmung eintretende reichliche Gasentwickelung. Die nähere Untersuchung ergab, daß unter diesen Umständen das Glycerin unter Entwickelung von Wasserstoff zu Ameisensäure oxydiert wird. Der Prozess verläuft im wesentlichen nach der Gleichung:

$$C_3H_8O_3 + O_3 = H_2 + 3CH_2O_2$$
.

Wenn auch der Prozess nicht völlig quantitativ verläust, so sind doch die durch Nebenprozesse zersetzten Glycerinmengen höchst unbedeutend. (Monatsh. f. Chemie 1889, p. 578.)

Oxydation des Äthylenalkohols. Wie dieselben Verfasser berichten, wird der Äthylenalkohol durch Bleihyperoxyd in alkalischer Lösung ganz analog oxydiert, wie das Glycerin. Unter Wasserstoffentwickelung erfolgt ebenfalls die Oxydation zu Ameisensäure entsprechend der Gleichung:

$$C_2H_6O_2 + O_2 = H_2 + 2CH_2O_2$$
.

Die Verfasser fanden ferner, daß auch Erythrit, Mannit, Milchzucker, Traubenzucker, Rohrzucker, Maltose, Dextrin, Inolin und Gummi arabicum bei der Behandlung mit Bleihyperoxyd und Ätzkali in Lösung Wasserstoff entwickelten. Die weiter dabei stattfindenden Vorgänge wollen dieselben noch näher studieren. (Monatsh. f. Chemie 1889, p. 582.)

Fluorverbindungen des Vanadiums. In Fortsetzung seiner Untersuchungen über Fluorverbindungen des Vanadiums stellte E. Petersen eine Reihe von Verbindungen des Fluorkaliums und Fluorammoniums mit Oxyfluoriden des Vanadins dar, welche dem Pentoxyd entsprechen. Die beständigsten unter diesen sind die Verbindungen des Vanadindioxyfluorids  $VO_2F$ ; sie sind luftbeständig und die Kaliumsalze können

ohne Veränderung bis auf  $100^{\circ}$  erhitzt werden. Die Verbindungen des Vanadinoxytrifluorids  $VOF_3$  sind in der Regel luftbeständig, werden aber durch Wasser oder durch Erwärmen auf  $100^{\circ}$  zersetzt.

Kalium vanadin dio xyfluorid 2KF,VO<sub>2</sub>F wird erhalten, indem die Lösung des Vanadinpentoxydes in Flufssäure auf dem Wasserbade erwärmt und mit Kalihydrat bis zu noch schwach saurer Reaktion versetzt wird. Von den sich ausscheidenden weißen Salzen wird die Flüssigkeit heißs abfiltriert und zur Krystallisation hingestellt, wobei das Salz in schön goldgelben Krystallen auskrystallisiert. Die Krystalle können über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet werden. Krystallisiert man dieses Kaliumvanadindioxyfluorid aus Wasser um, so erhält man heller gelbe, strahlige Aggregate der Zusammensetzung 3KF, 2VO<sub>2</sub>F.

Wasserstoff - Ammonium - Vanadinoxytrifluorid 3 HF,  $9\,\mathrm{NH_4F}$ ,  $5\,\mathrm{VOF_3}$  erhielt Verfasser, indem er die Lösung des Vanadinpentoxyds in Flufsäure mit Fluorammonium in nicht zu großem Überschusse versetzte und einengte. Das Salz schied sich in farblosen, vierseitigen, mattglänzenden Prismen aus. Es gibt bei  $100^{\circ}$  Fluorwasserstoff ab und hinterläßt beim Glühen Vanadinsäure.

Ammonium-Vanadindioxyfluorid 3NH<sub>4</sub>F, VO<sub>2</sub>F wird in analoger Weise dargestellt wie das entsprechende Kaliumsalz und bildet schön

goldgelbe Krystalle. (Journ. f. prakt. Chemie 1889, p. 271.)

Bestimmung der Nitrite. Bezüglich der Bestimmung der Nitrite mit den P. Griefs'schen Reagentien machte C. Wurster die Beobachtung, daß die Farbstoffbildung fast momentan eintritt, sobald essigsaures Ammoniak vorhanden ist. Mit Naphtylamin und Sulfanilsäure ist dies Verhalten besonders auffällig, weniger bei dem Metaphenylendiamin. Aber auch hier zeigt das Ammoniumacetat die Eigenschaft, den Eintritt der Nitritreaktion zu beschleunigen. Nach Zusatz des Ammoniaksalzes wird in wenigen Minuten schon die größte Farbdichte erhalten, die sonst erst nach einer halben Stunde oder viel später eintritt. Bei Wasseruntersuchungen auf Nitrite empfiehlt Wurster deshalb einen Zusatz von Ammoniumacetat. Auf Veranlassung des Verfassers bringt Schuchardt in Görlitz beide Reagentien auf Nitrite als Reagenzpapier in den Handel, und zwar Metaphenylendiamin als "gelbes Griefs'sches Reagenzpapier" und α-Naphtylamin und Sulfanilsäure als "rotes Griefs'sches Reagenzpapier". Diese Reagenzpapiere sind zum Nachweise der Nitrite sehr geeignet. Spuren von Stickoxyd, die bei der Prüfung auf Salpetersäure mit Eisenvitriol und Schwefelsäure von dem Auge nicht bemerkt werden, lassen sich mit erwähnten Reagenzpapieren, zumal wenn sie mit Ammoniakacetatlösung benetzt sind, nachweisen. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 1909.)

Oxydation der Maltose. E. Fischer und J. Meyer haben vor kurzem durch vorsichtige Oxydation des Milchzuckers mit Brom eine Säure, die Lactobionsäure  $C_{12}H_{22}O_{12}$ , erhalten. Ganz analog erhielten sie jetzt aus der Maltose die Maltobionsäure  $C_{12}H_{22}O_{12}$ . Die freie Säure ist ein nahezu farbloser Syrup von stark saurer Reaktion, sie ist in Wasser äußerst leicht, in Alkohol ziemlich schwer und in Äther gar nicht löslich. Das Calciumsalz bildet beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung zunächst einen Syrup, welcher beim längeren Aufbewahren im Exsiccator zu einer harten, glänzend weißen Masse erstarrt, welche, bei  $105^{\,0}$  getrocknet, die Zusammensetzung  $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$  zeigt.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Maltobionsäure

völlig in Dextrose und Glukonsäure gespalten:

 $C_{12}H_{22}O_{12} + H_2O = C_6\dot{H}_{12}O_6 + C_6H_{12}O_7.$ Maltobionsaure

Aus dem Verhalten der Maltose ergibt sich, daß dieselbe gleich dem Milchzucker eine Aldehydgruppe enthält, welche dann in eine Carboxylgruppe übergeführt wird. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 1941.)

Kondensationsprodukte von Benzaldehyd mit Phenol und Thymol stellte A. Russanow dar. Untersuchungen aus dem Laboratorium von Prof. Baeyer hatten bereits früher ergeben, das Aldehyde der Fettreihe, Methylaldehyd, Paraldehyd, Chloral, unter Einwirkung von Schwefelsäure oder Zinnchlorid sich mit Anisol, Phenol und Thymol zu dreifach substituierten Methanen kondensieren.

Russanow fand, daß unter der Einwirkung von Schwefelsäure die Reaktion zwischen Benzaldehyd und Phenol oder Thymol sehr glatt verläuft, indem sich der Benzaldehyd mit Phenol zu dem schon bekannten p-Dioxytriphenylmethan verbindet:

 $C_6H_5COH + 2C_6H_5OH = C_6H_5CH(C_6H_4OH)_2 + H_2O,$ p-Dioxytriphenylmethan

mit Thymol aber ein neues Produkt, Dithymolphenylmethan, gibt:  $C_6H_5COH + 2C_{10}H_{14}O = C_6H_5CH(C_{10}H_{13}O)_2 + H_2O.$  Dithymolphenylmethan.

Die Reaktion zwischen Benzaldehyd und Phenol, und zwar einem Molekül des ersteren und zwei Molekülen des letzteren, geht auf Zusatz von etwas Schwefelsäure flott vor sich. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, wiederholt gewaschen, mit Wasserdampf zum Verjagen der letzten Reste von Benzaldehyd und Phenol behandelt, der Rückstand in kaltes Wasser gegossen, getrocknet und zerkleinert. Zur Reinigung krystallisiert man aus schwacher Essigsäure um, fällt aus Alkohol mehrmals mit Wasser aus und krystallisiert schliefslich aus schwachem Weingeist um. Das so erhaltene p-Dioxytriphenylmethan bildet schön glänzende, lange, dünne Nadeln, schmilzt bei 160 bis 1610 und ist in Alkohol, Essigsäure und Chloroform löslich. — Die Reaktion zwischen Benzaldehyd und Thymol verläuft sehr gut. Das gewaschene und mit Wasserdampf behandelte Produkt wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus 75- bis 80 proz. Alkohol oder aus Benzol rein erhalten. Das Dithymolphenylmethan  $C_0H_5CH(C_{10}H_{13}O)_2$  krystallisiert in dünnen rhombischen Tafeln, und zwar aus Alkohol mit einem Molekül Krystallisationsalkohol gemäß der Formel  $C_6H_5CH(C_{10}H_{18}O)_3+C_2H_6O$  und aus Benzol mit einem halben Molekül Krystallisationsbenzol entsprechend der Formel 2(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH[C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O]<sub>2</sub>) +C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Die Verbindung ist in Chloroform, Ligroin und Essigsäure leicht löslich. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 1943.)

Über Chrom berichten E. Jäger und Gerh. Krüfs. Ammoniummonochromat. Nach verschiedenen Methoden dargestellt, resultierte stets ein einheitliches Salz von der Zusammensetzung (NII<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Völlig reines Salz wird erhalten, indem reine, schwefelsäurefreie Chromsäure mit Ammoniak von 0,90 spez. Gewicht übergossen und so viel Ammoniak hinzugefügt wird, bis sich beim gelinden Erwärmen das gebildete Chromat löst. Die Lösung setzt in einer Kältemischung nach einiger Zeit schöne goldgelbe Nadeln ab, die über Schwefelsäure getrocknet vollständig reines (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> darstellen. Beim Liegen an der Luft wird es allmählich rotgelb unter teilweiser Bildung von Dichromat.

Ammonium dichromat ist ein beständiges Salz, welches bereits gut untersucht ist.

Ammoniumtrichromat. Durch Auflösen des Dichromats in Salpetersäure von 1,39 spez. Gewicht und Eindampfen zur Krystallisation wird das Trichromat (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>3</sub>O<sub>10</sub> in kleinen hochroten Krystallen erhalten. Wird es mit Wasser in Berührung gebracht, so nimmt es sofort die gelbrote

Farbe des Dichromats (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> an und im Wasser befindet sich freie ('hromsäure; es kann somit aus Wasser nicht umkrystallisiert werden.

Ammonium tetra chromat (NH4) Cr4O13 kann erhalten werden, indem man das Trichromat in der Wärme in Salpetersäure von 1.39 spez. Gewicht löst und langsam erkalten läfst, wobei es sich in krystallinen

Krusten abscheidet.

Das Mono- und das Dichromat sind voll-Kalium chromate. kommen bekannte Salze. Das Trichromat erhielten die Verfasser durch Einwirkung von Salpetersäure von 1,19 spez. Gewicht auf Dichromat. Sowie die Ausscheidung des Salpeters beendigt ist, gießt man die Mutterlauge ab, aus welcher K2Cr3O10 in prächtigen roten Prismen krystallisiert.

Kalium tetrachromat K2Cr4O13 erhält man, indem man das Dichromat in Salpetersäure von 1.41 spez. Gewicht löst, erkalten und krystallisieren läßt. Dasselbe bildet luftbeständige, braunrote Krusten.

Die Verfasser stellten ferner eine Reihe von Doppelsalzen von Chromaten mit Quecksilberchlorid dar, und zwar von Ammonium die

Doppelsalze:

4(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, HgCl<sub>2</sub> 3(NH<sub>1</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. HgCl<sub>2</sub> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> . HgCl<sub>2</sub> (NH4)2Cr2O7. 3HgCl3 (NH<sub>4</sub>)<sub>5</sub>Cr<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, 4HgCl<sub>5</sub>

und vom Kalium die Doppelsalze:

 $\begin{array}{c} K_2Cr_2O_7 \cdot HgCl_2 \\ K_2CrO_4 \cdot 2HgCl_2, \end{array}$ 

welches letztere bereits früher bekannt war. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 2028).

Mandragorin. F. B. Ahrens hat das Alkaloid der Mandragorawurzel, über welches er bereits vor einiger Zeit berichtete, nunmehr in größerem Maßsttabe dargestellt. Das durch Extraktion der gepulverten Mandragorawurzel erhaltene Rohalkaloid wurde durch Behandlung mit Salzsäure und konzentrierter Sublimatlösung in das Quecksilberdoppelsalz übergeführt, dieses durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt, mit H2S zerlegt, die Lösung des Chlorhydrats mit Kaliumcarbonat übersättigt und mit Chloroformäther ausgeschüttelt. Das so dargestellte reine Mandragorin ist nach dem Stehen über Schwefelsäure eine farblose, geruchlose, durchsichtige, glasartige Masse, die an der Luft rasch Feuchtigkeit anzieht und zerfliefst. Das Chlorhydrat bildet baumförmig verästelte, zerfliessliche Nadeln.

Die Zahlen der Elementaranalyse geben keinen bestimmten Aufschlufs darüber, ob dem Mandragorin die Formel C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub> zukommt und es ein Isomeres der Belladonnaalkaloide ist, oder ob seine Zusammensetzung durch die Formel  $C_{17}H_{25}NO_3$  ausgedrückt ist, in welchem Falle es eine Hydroverbindung wäre. Verfasser will versuchen, hydrierte Atropine darzustellen, um dadurch die Frage zu lösen. Die Lösungen des Mandragorins und seiner einfachen Salze erzeugen sowohl innerlich

wie direkt ins Auge gebracht Mydriasis.

Reaktionen:

Wässerige Pikrinsäurelösung bildet mit Mandragorinchlorhydrat nach einiger Zeit ein in hellgelben Nadeln ausfallendes Pikrat. Phosphorwolframsäure erzeugt einen weißen Niederschlag, Jodjodkalium ein öliges Perjodid.

Ferrocyankalium gibt keine Fällung.

Konzentrierte Mineralsäuren bringen keine Farbenreaktionen hervor.

(Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 2159.) Arch. d. Pharm. XXVII. Bds. 22. Heft.

Über Rubeanwasserstoff berichtet Jul. Ephraim. Wöhler erhielt seiner Zeit durch Einwirkung von Cyan auf überschüssigen Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol eine Verbindung von der empirischen Zusammensetzung CN, H<sub>2</sub>S. Wöhler bezeichnete diese Verbindung als Rubeanwasserstoff; Liebig fafste dieselbe CSNH<sub>2</sub>

als Sulfoxamid | auf, während Wollner die Konstitution CSNH2

(SH.C.NH)<sub>2</sub> für wahrscheinlicher hielt.

Zur Darstellung des Rubeanwasserstoffs leitet man am besten Cyan in eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat und fällt durch nachherigen Zusatz von HCl den Rubeanwasserstoff aus. Derselbe ist ein ziegelbis braunrotes Pulver. Verfasser liefs auf den Rubeanwasserstoff am Rückfluſskühler auf dem Wasserbade Hydroxylamin einwirken, bis keine Schwefelwasserstoffentwickelung mehr nachweisbar. Nach dem Abdestillieren des Alkohols der Rubeanwasserstofflösung schieden sich weiße Krystalle des Amidoxims der Oxalsäure, des Diamidoxims  $\left( \begin{array}{c} C \\ NH_2 \\ NOH \end{array} \right)_3$ , aus.

Ebenso wie Hydroxylamin entwickelt auch Phenylhydracin aus Rubeanwasserstoff Schwefelwasserstoff, so daß der Rubeanwasserstoff diesen beiden Reagentien gegenüber sich als Thioamid verhält. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 2305.)

Verhalten des Natriumthiosulfats zu Säuren und Metallsalzen. G. Vortmann hat sich seit einer Reihe von Jahren mit dieser Frage beschäftigt, welcher vor kurzem (Archiv 1889, p. 846) auch W. Vaubel hinsichtlich des ersteren Teiles nahe getreten ist und von denen Vortmann's abweichende Resultate erhalten hat. Während nach der Ansicht Vaubel's die durch Säuren in Freiheit gesetzte Thioschwefelsäure zunächst in Schwefelwasserstoff und Schwefelsäureanhydrid zerfällt:

$$H_2S_2O_3 = H_2S + SO_3$$

und die Schwefelausscheidung und die Entwickelung von Schwefeldioxyd der Einwirkung der beiden Zersetzungsprodukte auf einander zugeschrieben werden müssen, kommt Vortmann zu dem Ergebnis, daß die Zersetzung der freien Thioschwefelsäure zunächst nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$H_2S_2O_3 = H_2S + O + SO_2$$
.

Welche Endprodukte erhalten werden, hängt von verschiedenen Umständen ab.

Von den speziellen Versuchen des Verfassers seien folgende erwähnt:

1. Verhalten des Natriumthiosulfats zu Salzsäure. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird Natriumthiosulfat nach folgender Gleichung zersetzt:

$$Na_2S_2O_3 + 2 HCl = 2 NaCl + S + SO_2 + H_2O.$$

Gleichzeitig entsteht etwas Tetrathionsäure, und Spuren von Pentathionsäure sind auch nachweisbar.

2. Verhalten zu Aluminiumchlorid. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

 $Al_2Cl_6 + 3 Na_2S_2O_3 + 3 H_2O = Al_2(OH)_6 + 6 NaCl + 3 S + 3 SO_2.$ 

Auch hier wird Tetrathionsäure nebenbei gebildet.

3. Verhalten zu Quecksilbersalzen. Bei genügender Menge von Thiosulfat erhält man Schwefelmetall; die von diesem abfiltrierte Flüssigkeit enthält viel Schwefelsäure, wenig Tetra-, keine Pentathionsäure. 4. Verhalten zu arseniger Säure und zu Arsensäure. Das Arsen wird bei genügendem Überschufs an Thiosulfat vollständig als Sulfid gefüllt; bei arseniger Säure ist in der vom Sulfid abfiltrierten Flüssigkeit hauptsächlich Tetrathionsäure nebst Spuren von Pentathionsäure enthalten. Schwefelsäure entsteht nicht oder nur in geringen Spuren.

Bei Arsensäure bildet sich dagegen statt Tetrathionsäure viel Pentathionsäure; auch hier entsteht Schwefelsäure nur in sehr

geringer Menge.

5. Verhalten zu Zinnchlorür. Eine schwach saure Zinnchlorürlösung gibt beim Kochen mit Natriumthiosulfatlösung einen gelblich-weißen Niederschlag, welcher Zinnsulfid und Zinnhydroxyd enthält. Das Filtrat

enthält Schwefelsäure und Pentathionsäure.

Aus diesen und anderen Versuchen des Verfassers ergibt sich, daß die freie Thioschwefelsäure zunächst gemäß der Gleichung:  $H_2S_2O_3=H_2S+SO_2+O$  in Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd und Sauerstoff zerfällt. Letzterer wirkt bei Abwesenheit von durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen auf den Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung ein. Bei Anwesenheit von Metallen, deren Sulfide in verdünnten Säuren nicht oder wenig löslich sind, wird entweder die schweflige Säure durch den Sauerstoff zu Schwefelsäure oxydiert oder ein Teil des noch unzersetzten Natriumthiosulfats in Tetra-bezw. Pentathionat übergeführt. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, p. 2307.)

Jodierte Phenole. Über eine neue Körperklasse von jodierten Phenolen, welche durch Einwirkung von Jod und Alkali auf Phenole dargestellt werden, berichten J. Messinger und G. Vortmann. Die Behandlung alkalischer Phenollösungen mit Jod gibt meist gefärbte, flockige Niederschläge, welche jedoch keine Äther der Phenole sind. Dasselbe Verhalten zeigen die Derivate der Phenole.

Phenol. Versetzt man eine alkalische Phenollösung mit einem Überschufs einer Jodjodkaliumlösung unter gelindem Erwärmen, so fällt ein dunkelroter, nicht krystallinischer Niederschlag von  $C_6H_3J_3O$  aus. Die

Reaktion verläuft nach der Gleichung:

#### $C_6H_6O + 3J_2 = 3HJ + C_6H_3J_3O.$

Die Verbindung ist violettrot, vollkommen geruchlos, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in Alkohol mit roter Farbe löslich, in Äther,

Benzol und Chloroform leicht löslich.

Kocht man das rote Jodphenol mit Kalilauge, so löst es sich größtenteils. Säuert man die Lösung mit Salzsäure an, so fällt das bereits bekannte, weiße Trijodphenol  $C_6H_3J_3$ . OH aus. Das rote Trijodphenol ist mit diesem isomer und ist wahrscheinlich Dijodphenoljod  $C_6H_3J_2$ . OJ, für welche Formel die leichte Umwandlung desselben in  $C_6H_2J_3$ . OH spricht, ohne daß Jod austritt.

Cresole. Alle drei Cresole geben, in Alkali gelöst, mit Jod ähnliche Verbindungen wie das Phenol, welche amorph, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in Alkohol und Äther löslich sind.

Thymol. Wird eine alkalische Thymollösung mit Jodjodkaliumlösung versetzt, so entsteht ein lebhaft braunrot gefärbter, flockiger Niederschlag, indem das Thymol in eine Dijodverbindung übergeht. Das rote Jodthymol gibt beim Erwärmen einen Teil seines Jodgehaltes ab, auch beim Aufbewahren verliert es allmählich Jod und geht dabei in blafsgelbes, ebenfalls jodhaltiges Produkt über. Letzteres fassen die Verfasser als ein Dijodid eines Dithymols auf. In Wasser sind beide

1044 Wasser.

Verbindungen unlöslich, in Alkohol wenig, in Äther und Chloroform

leicht löslich.

Resorcin. Eine alkalische Resorcinlösung gibt mit Jodjodkalium einen violettroten Niederschlag, welcher das Kaliumsalz eines Dijodresorcinjods ist  $C_6H_2J_2 < \stackrel{OK}{OJ}$ . Digeriert man dasselbe mit einer verdünnten Säure, so erhält man das etwas heller gefärbte freie Dijodresorcinjod.

Naphtol. Sowohl α- wie β-Naphtol geben bei dieser Jodierungs-

methode gefärbte Niederschläge.

Die Firma "Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld" hat diese Jodierungsmethode und alle nach derselben aus Phenolen und deren Derivaten dargestellten Präparate zur Patentierung angemeldet. Das Thymolpräparat soll unter dem Namen "Annidolin" als Ersatzmittel des Jodoforms dienen. (Ber. d. d. chem. Ges. 1889. p. 2312.) C. J.

# Nahrungs- und Genufsmittel, Gesundheitspflege.

Wasser. H. Kämmerer-Nürnberg berichtet über die Schädlichkeit des Gassperrwassers für Fische. Die Veranlassung
dieser Untersuchung gab die Entleerung eines lange Jahre im Gebrauch gewesenen Gasbehälters Nürnberg's, infolgedessen große Mengen von Fischen
in der Pegnitz und Regnitz starben. Als Gegenprobe wurden vom Verfasser die Wasser aus drei verschiedenen Gasbehältern untersucht, worin
gefunden wurde: Rhodanverbindungen in geringer Menge, einfache
metallische Cyanverbindungen und Schwefelwasserstoff in keiner der
Proben, Schwefeleisen in allen in nicht ganz geringer Menge, Naphtalin
in nicht unbeträchtlichen Mengen.

In einem Liter der Proben:

Ammoniak . . . . . 0,9351 0,6290 0,4564 g

Leichte Teeröle, 80 bis 280°
Siedepunkt . . . . 1,5 0,5 0,5 ccm.

In dem untersuchten Pegnitzwasser, welches stark nach Leuchtgas roch, wurden nachgewiesen: Rhodan, Naphtalin, leichte Teeröle, Ammoniak in relativ auffällig großen Mengen und Palladochlorürlösung reduzierende Gase. Als giftigsten Bestandteil nimmt Verfasser ein Cyanür oder Isocyanür an, welches beim Kochen des Wassers zerfällt unter Bildung von Ammoniak oder Aminbasen, welche entweichen, und einer zurückbleibenden freien Säure. Durch Auskochen und Verdünnen mit zwei Volumen reinen Wassers konnte dem Sperrwasser seine Giftigkeit genommen werden, was allerdings bei so gewaltigen Wassermengen eine kostspielige Arbeit bildete. Es wurde schließlich die ganze Menge des Sperrwassers nach und nach in den Skrubber geleitet, darin an Ammoniak bereichert und schließlich in den Feldmann'schen Apparat zur Bereitung von Ammoniak gebracht, so daß auf diese Art die Fortschaffung der fatalen Abwasser ohne irgend welche Unzukömmlichkeiten von statten ging. (Ber. ü. d. 8. Vers. d. fr. V. bayer. Vertr. d. angew. Chemie, p. 28.)

H. Trillich teilt seine Untersuchungen zur Bestimmung der Kohlensäure im Trinkwasser mit. Von Wichtigkeit für die hygienische Beurteilung eines Wassers ist es, in welcher Form die Kohlensäure im Wasser enthalten ist. Insbesondere ist es die freie Kohlensäure welche das Wasser befähigt, Eisen, und unter Mitwirkung von Sauerstoff auch Blei, aus den Leitungsröhren zu lösen. Verfasser hat gefunden, daß das Wasser der schwäbisch-bayerischen Hochebene schwach alkalisch

Wein. 1045

reagiert, zumal Rosolsäure, worauf Pettenkofer's Vorschlag zur qualitativen Prüfung beruht, nicht entfärbt, sondern deutlich rötet. In Anbetracht, daß die Pettenkofer'sche Methode zur quantitativen Bestimmung der Koblensäure, sowohl in ihrer ursprünglichen Form als auch mit Benutzung der Tiemann'schen Abänderung, zu niedere, die Wolffhügel'sche Methode zu hohe Werte gibt, verfährt Verfasser folgendermaßen:

1. Der Magnesiagehalt des Wassers wird gewichtsanalytisch

bestimmt.

2. 100 ccm Wasser werden in einem gut verschließbaren Absetzglase von 200 ccm Inhalt mit 5 ccm Baryumchloridlösung 1:10 und 45 ccm titriertem Barytwasser versetzt, gut geschüttelt und 12 Stunden stehen gelassen. Von der klaren Flüssigkeit (150 ccm) nimmt man zweimal 50 ccm mit einer Pipette heraus und titriert sie unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator mit Oxalsäure oder Salzsäure, wovon 1 ccm = 2 mg Kohlensäure ist, zurück. Von dem auf freie und halbgebundene Kohlensäure berechneten Resultate ist nun das Äquivalent Kohlensäure abzuziehen, welches der im Wasser enthaltenen Magnesia entspricht und welches sich durch Multiplikation der gefundenen Magnesiamenge mit 1,1 ergibt. Der Rest gibt die freie und halbgebundene Kohlensäure. (Ber. ü. d. 8. Vers. d. fr. V. bayer. Vertr. d. angew. Chemie, p. 36.)

E. List-Würzburg berichtet über Schaumweine, ihre Geschichte, Darstellung und Prüfung. Der Schaumwein ist unter Ludwig XIV. von einem Pater des Klosters zu St. Peter bei Hautvillers. an der Marne gelegen, durch Zufall entdeckt worden. Jetzt erzeugen außer Frankreich, und hier namentlich die Champagne, Österreich, Italien und Deutschland vorzügliche Schaumweine. Die Traubensorten, welche zum Zwecke der Schaumweinbereitung in der Champagne gebaut werden, sind insbesondere der blaue Burgunder, die weiße Champagnertraube, Müllerrebe sowie der Rüländer. Die Mischungen weißer und schwarzer Traubensorten sind die geeignetsten zur Herstellung moussierender Weine. Der Most, der aus der Presse läuft, wird zunächst in eine Kufe geschüttet, um dort beträchtliche Mengen von Eiweifs, Schleim etc. abzusetzen. Dann giefst man ihn klar in Tonnen ab, um ihn der Gärung zu überlassen. Der zur Champagnerbereitung bestimmte Wein wird im März oder April abgelassen und geschönt, und zwar dies im Keller, den er auch nie mehr, wenn nicht in Flaschen, verläfst. In Deutschland ist die Schaumweinfabrikation im ersten Drittel dieses Jahrhunderts eingeführt. Die Bereitungsweise ist in den deutschen Weingegegenden, am Rhein, an der Mosel, in Franken, Sachsen und Württemberg, übereinstimmend mit der an der Marne. Hier sind es auch der blaue Burgunder und namentlich der Riesling, welche Verwendung finden. Seit einigen Jahren wird in Deutschland nach einem neuen Verfahren Schaumwein bereitet, der zu billigen Preisen in den Handel kommt. Die Fabrik besteht zu Wachenheim, wo nach dem Verfahren von Adolf Reihlen in Stuttgart gearbeitet wird. Es wird die zur Schaumweinbereitung bestimmte Weinmischung mit etwas Zucker versetzt und in großen emaillierten Gefäßen, die luftdicht verschlossen werden können, durch die "Gärfaser" in Gärung versetzt. Es findet hierbei keine nennenswerte Abscheidung von Hefe statt. Der in voller Gärung befindliche Wein wird durch eigene Apparate, ohne dass ein Verlust an CO2 stattfindet, in die Flaschen gefüllt und gekorkt. Die geringste Sorte Schaumwein ist die, welche hergestellt wird durch Sättigen des versüßsten Weines mit Kohlensäure. Nach Ansicht des Verfassers hat eine quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandteile eines Schaumweines keinen Wert für dessen Beurteilung. Über den Wert eines Schaumweines entscheiden nur seine Wirkungen auf unseren Sinn und sein leichtes Vertragenwerden von Kranken. Sicher aber ist es geboten, bei einer notwendig gewordenen Untersuchung auf Salicylsäure, Saccharin und Oxalsäure zu prüfen. (Ber. ü. d. 8. Vers. d. fr. V. bayer. Vertr. d. angew. Chemie, p. 7.)

Bier. Fr. Pfeifer hat untersucht, ob beim Kochen der Würze mit geschwefeltem Hopfen ebenso wenig schweflige Säure extrahiert wird, wie Herz beim Auskochen von geschwefeltem Hopfen mit Wasser im wässerigen Extrakt nachgewiesen hat. Aus seinen Versuchen schließt Verfasser:

 Die im Biere vorkommende schweflige Säure stammt nur zum geringsten Teile von geschwefeltem Hopfen, wenn von diesem überhaupt etwas in das Bier übergeht.

2. Dieselbe scheint vielmehr ein Gärungsprodukt zu sein und tritt als solches sowohl in gärenden Bierwürzen wie auch in

gärenden Zuckerlösungen auf.

3. Die Menge von schwefliger Säure in gärenden Flüssigkeiten nimmt mit dem Fortschreiten der Gärung zu.

(Durch Chem.-Zeit. Chem. Repert. XIII, p. 266.)

Pfeffer. Röttger-Würzburg gibt eine Zusammenstellung der aus den neueren Arbeiten bekannt gewordenen Analysen reiner, echter Pfeffersorten, sowie anhangsweise zur Beurteilung des Wertes oder Unwertes dieser Analysen das Verfahren, nach welchem die Zahlen erhalten wurden. (Archiv f. Hyg. Bd. 9, p. 362.)

Speisefette. Dr. Stockmeier-Nürnberg lenkt die Aufmerksamkeit auf die Bestimmung der Ranzidität der Speisefette, wozu ihm zwei Erkrankungsfälle, verursacht durch den Genuss stark ranziger Speisefette, Veranlassung gaben. Als Methode zur Ermittelung der Ranzidität empfiehlt sich das von Köttstorfer modifizierte Geißsler'sche Verfahren, wonach eine abgewogene Menge Fettes in Äther gelöst und mit alkoholischer Kalilösung unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indikator titriert wird. Zur Ranziditätsbestimmung der Butter ist das ausgelassene Butterfett zu verwenden. Nach den Beobachtungen des Verfassers ist Butter, die den Ranziditätsgrad (die Anzahl der Kubikcentimeter alkoholischer Normal-Alkalilösung, die zur Neutralisation von 100 g Fett notwendig sind) 5 bis 6 erreicht hat, durch Geruch und Geschmack bereits so gekennzeichnet, daß sie beim Genuß als schwach ranzig sich erweist. Der Geruchssinn ist jedoch nur für solche Butter empfindlich, welche nicht längere Zeit kalt gehalten wurde. Je höher der Gehalt einer Butter an Nichtfett ist und je weniger sorgfältig die Aufbewahrung ausgeführt wird, desto schneller vollzieht sich die Weiterentwickelung der Ranzidität. Was andere Fette anbelangt, so stimmen die Grenzen für die Erkennung von ranzigem Oleomargarin und ranziger Margarine durch den Geschmack mit denen von Butter und Butterschmalz überein: bei Schweinefett scheint der ranzige Geschmack noch bei einem niedrigeren Ranziditätsgrade als 5 deutlich hervorzutreten. Auf Grund beobachteter Gesundheitsstörungen beanstandet die Nürnberger Untersuchungsanstalt Fette bei einem Ranziditätsgrade von 8. (Ber. ü. d. 8. Vers. d. fr. V. bayer. Vertr. d. angew. Chemie, p. 85.)

Fleischextrakte. II. Röttger-Würzburg macht auf die Fehlerquellen der Liebig'schen Vorschrift für die Untersuchung von Fleischextrakten aufmerksam und teilt den Weg mit, welchen er bei der Analyse von Fleischextrakten einschlägt. Der Alkoholextrakt wird nach der Liebig'schen

Methode bestimmt, jedoch wird öfter ausgewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das alkoholische Filtrat wie die wässerige Lösung des Rückstandes werden auf ein bestimmtes Volumen gebracht und sodann in abgemessenen Portionen Extrakt, Asche und Stickstoff bestimmt, aus welchen Zahlen sich dann der Gesamtextrakt, die Gesamtasche und der Gesamtstickstoff durch Addition ergeben, die gesamtorganische. alkohollösliche und wasserlösliche Trockensubstanz durch Rechnung finden lassen. Aus den so zusammengestellten Zahlen lassen sich dann verschiedene Beziehungen ersehen, die bei dem Bilde der Liebig'schen Fleischextraktanalyse nicht zum Ausdruck gelangen. (Ber. ü. d. 8. Vers. d. fr. V. bayer, Vertr. d. angew, Chemie, p. 94.)

Nickelkochgeschirre. Über die Angreifbarkeit der Nickelkochgeschirre durch organische Säuren hat A. Rohde - Hamburg eine große Anzahl Versuche angestellt. Zur Prüfung gelangten, außer den wegen ihres billigeren Preises am meisten in Gebrauch befindlichen nickelplattirten Geschirren, Schalen aus reinem Nickel und solche aus Stahlblech, Kupfer und Messing, die einen möglichst starken Nickelüberzug in einem galvanischen Nickelbade erhalten hatten. Als angreifende Säuren wurden verwendet Essigsäure, Citronensäure, Weinsäure, Milchsäure und Buttersäure in verschiedener Verdünnung. Aus der Zusammenstellung der sich ergebenden Stärke des Angreifens ist ersichtlich:

1. daß bei den kalt angestellten Versuchen die Anwendung einer 2- oder 4 proz. Säure von ziemlich denselben Resultaten begleitet war, dagegen bei den heifs angestellten, dafs die Anwendung der stärkeren Säure auch im allgemeinen einen größeren Gewichtsverlust an den Geschirren mit sich führte:

2. daß mit Ausnahme der Buttersäure zwischen den anderen angewandten organischen Säuren hinsichtlich der Stärke ihres Angreifens kein wesentlicher Unterschied vorhanden ist.

Nachdem noch die d m Verfasser aus der Litteratur bekannt gewordenen Versuche von Birnbaum, sowie von Geerkens und Riehe angeführt sind, sucht Verfasser die Frage zu beantworten, ob die nicht ganz unbedeutenden Mengen des in Lösung gegangenen Metalles bei regelmäßiger und andauernder Aufnahme in den Organismus eine schädliche Wirkung auf diesen ausüben könnten. Rohde schließt sich hierin den Erfahrungen Geerkens, sowie Laborde's und Riche's an, dass der Gebrauch von Nickelkochgeschirren ungefährlich ist, vorausgesetzt, dafs dieselben aus einer renommierten Fabrik bezogen worden sind. (Archiv f. Hya. Bd. 9, p. 331.)

Bleizinnlegierungen. Schlegel-Nürnberg macht auf die Mängel der Bestimmung des Bleigehaltes in Bleizinnlegierungen durch Bestimmung des spez. Gewichtes nach Prof. Winkler aufmerksam. Anstatt dass das Wasser, welches von dem Körper, dessen spez. Gewicht bestimmt werden soll, verdrängt wird, mit Hilfe des von Winkler konstruierten Apparates gemessen wird, hat Verfasser brauchbare Resultate gewonnen, wenn das absließende Wasser gewogen wurde. (Ber. ü. d. 8. Vers. d. fr. V. bayer. Vertr. d. angew. Chemie, p. 48.)

# Bakteriologisches.

Über die parasitären Bakterien der Cerealien hat Prof. K. B. Lehmann-Würzburg weitere Versuche angestellt und gefunden, daß im Gegensatz zu den vorzeitig veröffentlichten Resultaten Bernheim's, dagegen in Übereinstimmung mit denen Fernbach's und Buchner's

in den normalen Samen und Früchten keine Bakterien existieren. Verfasser erklärt dann die bei den Versuchen auftretenden Schleier, aus denen Bernheim regelmäßig unzweifelhafte, Bakterien enthaltende Deckglaspräparate, Platten und Reinkulturen angefertigt haben will. Buchner hält diesen Hof als aus fein verteiltem Öl bestehend, das aus dem Endosperm in die warme und flüssige Gelatine bis auf eine gewisse Entfernung hineindiffundiert, beim Erstarren und Erkalten der Gelatine aber ausgeschieden wird und als Trübung sich darstellt. Nach Lehmann bestehen aber diese Schleier nicht aus Fett, sondern aus Salzen, indem lösliche Salze des Korns in die Gelatine diffundieren, und zwar leichter und weiter in flüssige unbewegte als in starre, worin sie andere Salze vorfinden, mit denen sie unlösliche Niederschläge bilden. (Archiv f. Hyg. Bd. 9, p. 350).

Über das Pasteurisieren von Bakterien liefert Jb. van Geuns-Amsterdam einen Beitrag. Er fasst die Ergebnisse seiner Versuche dahin zusammen, daß durch die Temperatur, die bei dem in der Praxis üblichen Pasteurisieren der Milch gewöhnlich erreicht wird, nämlich etwa 80° C. sowohl die Organismen, die sich gewöhnlich in der Milch entwickeln, als auch mehrere andere, und namentlich verschiedenartige pathogene, in ihren vegetativen Zuständen getötet werden. Abgesehen von den Sporen verschiedener Bazillenarten, welche selbstverständlich wohl in den seltensten Fällen von diesem Konservierungsverfahren angegriffen werden, sind nur einzelne ausgenommen, so eine Bazillenart aus der Milch, die Heubazillen und die Milzbrandbazillen, die sich auch in ihren vegetativen Zuständen der genannten Temperatur gegenüber resistent erwiesen. Mehrere der pathogenen Bakterienarten werden aber noch bei einer viel niedereren Temperatur getötet, die meisten schon bei 60° und selbst darunter. Daß demnach das Pasteurisieren unter den Mitteln, welche die Verbreitung von Krankheitskeimen durch die Milch verhüten, eine hervorragende Stelle einzunehmen bestimmt ist, liegt wohl auf der Hand. Weitere Versuche zeigen, dass bei einer länger dauernden Einwirkung die Abtötung der geprüften Mikroorganismen erreicht wird bei einer Temperatur, die gewöhnlich ungefähr 4-5° niedriger ist als die, welche bei einer nur wenige Sekunden dauernden Einwirkung zu dem gleichen Zwecke benötigt ist. (Archiv f. Hyg. Bd. 9, p. 369.)

## Gesundheitspflege.

Über die Desinfektion der Typhus- und Choleraausleerungen mit Kalk. Von Dr. L. Pfuhl in Berlin. Verfasser hat den Kalk auf seine desinfizierende Wirksamkeit unter Verhältnissen untersucht, welche der Wirklichkeit möglichst nahe kommen, und dabei gefunden, daß bei Typhusausleerungen der gebrannte und zerkleinerte Kalk nur sehr langsam und in großer Menge (6 Proz.) wirksam sei, daß dagegen durch Zusatz von 2 Proz. Kalkmilch in einer Stunde sämtliche im Stuhl enthaltenen Typhusbazillen getötet werden. Ähnliches gilt für Cholera- und jedenfalls auch für Ruhrausleerungen. Bedingung ist, daß die 2 prozentige Kalkmilch gut und frisch und die Ausleerungen flüssig sind. Um sicher zu gehen, prüfe man die Reaktion: ist diese deutlich alkalisch, so ist auch die Desinfektion eine vollständige.

Der Einstufs der Düngerhaufen und des Federviehes in der Ätiologie der Diphtherie. Von Barbier. Verfasser verlangt, gestützt auf die Untersuchungen von Klebs, Teissier u. a., die Entfernung fermentierender Massen, wie Düngerhaufen etc., aus der Nähe der Wohnungen, da sie unter Umständen die Verbreitung der Diphtherie fördern können.

Ferner fordert derselbe eine sorgfältige Überwachung der Hühnerhöfe und Taubenschläge, um sofort alle Tiere töten zu können, die in der Kehle eine verdächtige Membrane, sogen. Hühnerdiphtherie, zeigen; er ist schließlich der Meinung, daß die beamteten Arzte besonders an Orten, in denen die Diphtherie frisch auftritt, ihre Aufmerksamkeit auch auf die Hühnerhöfe, Taubenschläge etc. richten und in ihren Berichten auch über den Gesundheitszustand des Geflügels Bericht erstatten. (Durch Med.-chirurg. Rundschau 1889, 18.)

### Vom Auslande.

Menthol, wohlbekannt als äußerliches Anästheticum, wird von Dana auch zum innerlichen Gebrauche als Anästheticum und Antisepticum empfohlen. Dosen von 0,3 bis 2,0 g rufen ein angenehmes Wärmegefühl hervor und regen die Herzthätigkeit an, ohne dieselbe zu beschleunigen. Dana empfiehlt Menthol ferner an Stelle von Antipyrin für schwache, anämische Personen, bei welchen die Anwendung von Antipyrin durch Auftreten von Collapserscheinungen gefährlich ist. Besonders wertvoll erschien Menthol bei Kopfschmerzen neurasthenischer und anämischer Personen. Als Antisepticum wirkte Menthol erfolgreich bei Diarrhöe, besonders dann, wenn die Gallenabscheidung behindert war.

Safrol soll in Dosen von 20 Tropfen ähnliche anodynische Effekte hervorrufen. (Brit. Med. Journ., p. 1419, by Pharm. Journ. and Transact.

No. 996, July 27, 1889, p. 63.)

Morris teilt mit, daß die Frucht von Sideroxylon dulcificum, die sogenannte Wunderbeere Westafrika's, dem Gaumen beim Einnehmen saurer Substanzen, wie Citronensaft, Weinsäure, Essig etc., die Eigenschaft verleiht, diese sauren Stoffe als süßschmeckend erscheinen zu lassen. Thaumatococcus Danielli besitzt gleiche Eigenschaften. Das versüßsende Prinzip soll nun merkwürdigerweise nur in den unreifen Früchten enthalten sein und verschwinden, sobald Reife eintritt. Auch Aufbewahrung in Weingeist und Essigsäure konnte keine Konservierung des Süßs-Stoffes bewirken, wie Dr. Daniell festgestellt hat.

Es ist zu wünschen, dass man der Untersuchung der interessanten Drogen näher tritt. (Pharm. Journ. and Transact. No. 996, July 27, 1889.

p. 65.)

In Manchester starb vor kurzem ein Kind, welchem in die Milch, statt Arrowroot, Tartarus depuratus zugemischt war, an akuter Diarrhöe. Ein Pharmaceut hatte, statt Arrowroot, Tartarus depuratus dispensiert. (Pharm. Journ. and Transact. No. 1001, Aug. 31, 1889, p. 180.)

A. B. Griffiths isolierte aus verschiedenen Liliaceen Salicylsäure, indem er die zerschnittenen Drogen mit Äther extrahierte, das Filtrat vom Äther befreite, den Rückstand mit Wasser aufnahm, das Filtrat mit Kaliumcarbonat sättigte, eindampfte und zuletzt mit reiner Salzsäure destillierte. Im Destillate befand sich die Salicylsäure.

Griffiths fand folgende Mengen:

|    |          |  |  |  |  | Tulipa | Yucca  | Hyacinthus |
|----|----------|--|--|--|--|--------|--------|------------|
| In | Blättern |  |  |  |  |        | 0,1410 | 0,1103     |
| 79 | Spitzen  |  |  |  |  | 0,0812 | _      | 0,0788     |
|    | Stengeln |  |  |  |  |        | 0,1065 | _          |
|    | Knollen  |  |  |  |  |        |        | 0,0483     |
| :7 | Blüten . |  |  |  |  | Spuren | ****** | Spuren     |

(Pharm. Journ. and Transact. No. 997. Aug. 3, 1889, p. 99.)

In Devonshire, zu Meldon Quarry, bei Oakhampton, wurde **Granit** gefunden. welcher, außer 3 Proz. Kalium, 4,6 Proz. Natrium, 16 Proz. Aluminium, 1 Proz. Eisenoxyd, 0,2 Proz. Magnesium- und Manganoxyd, 0,9 Proz. Kalk und 72,4 Proz. Kieselsäure, 0,7 Proz. Lithium enthielt. (Midland Naturalist. p. 154, by Pharm. Journ. and Transact. No. 996, July 27, 1889, p. 64.)

L. R.

Mörner studierte die Ausscheidungsprodukte, welche nach innerlicher Anwendung von Antifebrin entstehen. Er dampfte den Urin zu Syrupkonsistenz ein, extrahierte mit 90- bis 93 proz. Alkohol. Der Verdunstungsrückstand wurde mit Äther behandelt und dann eine warm gesättigte alkoholische Lösung von Oxalsäure hinzugefügt. Das Kaliumäthyloxalat und Äthylsulfat bilden dann Verbindungen, welche durch Umkrystallisation gereinigt werden können. Antifebrin wird im Organismus zu Paracetamidophenol oxydiert und als Äthylsulfatverbindung abgeschieden. Eine im Ausscheidungsprodukte beobachtete stark linksdrehende Substanz ist wahrscheinlich ein Derivat der Glykuronsäure. (Journ. Chem. Soc., by Amer. Drugg. Vol. 18, No. 7, July 1889, p. 135.)

John P. Kelly befaste sich mit den "Blackberry brandy"- (Brombeer-Brandy-) Sorten des Handels. Von vier Fabrikanten wurden vier ganz verschiedene Vorschriften zur Herstellung des Liqueurs gegeben:

 Extr. fluid. der "Blackberry"-Rinde 2 Teile, Syrup 2 Teile, Whiskey 4 Teile.

2. Blackberrysaft und Brandy, gleiche Teile.

3. Blackberrywurzel, Zimt, Nelken, Glycerin und Brandy (ohne nähere Angabe).

4. Blackberrysaft, Syrup, Gewürze und Rum.

Vier Proben, in verschiedenen Staaten produziert, gaben folgende Werte:

|   | spez. Gewicht: | Gewichts Proz. Alkohol: | Rückstan |
|---|----------------|-------------------------|----------|
| 1 | <br>1,022      | 15                      | 19       |
| 2 | <br>1,013      | 29                      | 17       |
| 3 | <br>1,103      | 25                      | 35       |
| 4 | <br>1.033      | 13                      | 20       |

Die vier Muster gaben mit Bleiacetat blaue Niederschläge infolge des vorhandenen Gerbstoffes und Farbstoffes und besafsen mehr den Charakter von Fruchtweinen, als von Brandy. (Amer. Journ. of Pharm. Vol. 61, No. 9, Sept. 1889. p. 467.)

Jacquemair war es, welcher vor einiger Zeit angab, daß die Extinktion des Quecksilbers für Ungt. Hydrarg. einer. bei Zuhilfenahme von Amalgamen sehneller vor sich gehe. Bowman stellte mit verschiedenen Amalgamen Versuche an und fand, daß sich die Amalgame des Ka und Na nur schwierig mit Fett mischen ließen: Zinnamalgam ließe sich besser verwenden und nach einstündigem Reiben waren mit dem Auge keine Quecksilberkügelchen mehr zu beobachten. Am schnellsten ging die Bereitung der Salbe mit Magnesiumamalgam, welches schon in 15 Minuten eine fertige Salbe ließerte. Beim Verreiben der Amalgame mit Tinct. benzoës und fertiger Salbe — nach Angabe der U. S. Pharmakopöe — war die Salbe fertig: bei Anwendung von Zinnamalgam in 15 Minuten, von Zinkamalgam in 10 Minuten, Kaliumamalgam in 15 Minuten, Magnesiumalgam in 30 Minuten, Na-Amalgam in 2 Stunden. (Amer. Journ. of Pharm. Vol. 61, No. 9, Sept. 1889, p, 466.) L. R.

Über Fabiana imbricata oder Pichi liegen Mitteilungen von Deitz, Trimble und Schroeter vor. Pichi wurde vor einigen Jahren von Parke, Davis & Cie. in die Vereinigten Staaten eingeführt. Die Droge gehört zu den Solanaceen, Unterordnung Curvembria, trib. Nicotianeae; ihre Heimat ist Chili, wo sie bei Krankheiten der Harnröhre als Diureticum, wie auch als Lösungsmittel für Steinablagerungen Anwendung findet. Deitz führte eine Analyse der Zweige aus, indem er von der Ansicht ausging, daß im Holz und in der Rinde desselben das wirksame Prinzip enthalten sei. Petroläther entzog der Droge 1,15 Proz., und zwar eine Spur ätherischen Öles, ein bei 40°C schmelzendes Fett, eine bei 45°C. schmelzende Wachsart, sowie eine bei 65°C. schmelzende, in Chloroform lösliche kautschukartige Substanz. Äther entzog der Droge 1,41 Proz., wovon warmes Wasser eine kleine Menge eines fluoreszierenden Glykosides aufnahm, welches aus Äther in sternförmig gruppierten Krystallen erhalten wurde. Die Krystalle waren löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Äther. Sie wurden durch konzentrierte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dunkelgrün, durch Salpeter- und Salzsäure gelb, durch Kaliumhydrat tiefgelb gefärbt mit blauer Fluorescenz.

Der in Wasser unlösliche Anteil des Ätherauszuges war löslich in Alkohol; aus der eingedampften Lösung schieden sich Krystalle ab, welche durch Umkrystallisation und Reinigung mit Tierkohle weiß erhalten wurden, vollständig unlöslich in Wasser, löslich in 95 proz. Alkohol, absolutem Alkohol, Chloroform und Äther waren. Mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> wurden die Krystalle tiefblau gefärbt, während Kaliumhydrat keinen Einfluss auf dieselben ausübte. Öhne zu schmelzen trat bei 270° C. Bräunung ein. — Durch Alkohol wurden der Droge 1,13 Proz. entzogen; im Extrakte dieses Auszuges fanden sich noch Anteile des fluoreszierenden Glykosides, sowie Harz, aber kein Gerbstoff. Der Rückstand der extrahierten Droge enthielt noch 2,13 Proz. Schleim, 2,04 Proz. Eiweiss etc., aber nur Spuren von Zucker und keine Stärke. Der Feuchtigkeitsgehalt der Droge betrug 7,75 Proz., der Aschengehalt 10 Proz. - Anschließend an die von Deitz ausgeführten Versuche stellten Trimble und Schroeter eingehendere Untersuchungen an mit dem Sedimente von 300 Pfund Pichifluidextrakt, welche Parke, Davis & Cie. zur Verfügung gestellt hatten. Das Sediment wurde bei 70°C. getrocknet, dann gepulvert und mit Petroläther maceriert. Letzterer nahm nur eine kleine Menge einer wachsartigen Substanz auf. Äther entzog dem Sedimente eine grössere Menge eines Körpers, welcher nach der Reinigung in spitzen seidenartigen Krystallen erhalten wurde. Bei 240° C. bräunten sich dieselben und zersetzten sich, ohne zu schmelzen, bei 270°C.

Als Mittel von 6 Analysen wurde gefunden, daß der Körper 77,47 Proz. C, 10,93 Proz. H, 11,60 Proz. O enthält. Die Krystalle verloren beim Erhitzen auf 110° C. kein Krystallwasser und scheinen eine Harzart der Zusammensetzung (C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>O<sub>2</sub>)x, ohne therapeutischen Wert, vorzustellen. Nach der Ansicht der Autoren scheint der beschriebene, aus dem Sedimente des Pichiextraktes isolierte Körper ein Zersetzungsprodukt des von Deitz gefundenen fluorescirenden Glykosides zu sein.

(Amer. Journ. of Pharm. Vol. 61, No. 8, August 1889, p. 405.)

Über die Wirkung des Milchzuckers als Diuretieum liegen Beobachtungen von Germain Sée vor. Er fand, daß 100 g Milchzucker eine mächtigere diuretische Wirkung besitzen, als 4 bis 5 Liter Milch. Sée glaubt, daß die Wirkung der Laktose in der Milch gestört wird durch die Gegenwart des Caseïns und Fettes. Bei Herzleiden, welche mit Dyspnoe verbunden sind, empfiehlt sich eine Kombinierung der Laktose mit Jodkalium.

(Die in der Heidelberger Klinik mit Laktose angestellten Versuche ließen jedoch keineswegs eine diuretische Wirkung der Laktose erkennen. Refer.) (Nouv. Rem., by Amer. Journ. of Pharm. Vol. 61, No. 8, August 1889, p. 417.)

Über die Anwendung von Strophanthus als lokales Anaestheticum hat Steinach Mitteilungen gebracht. Er fand in Strophanthus einen Körper, welcher, nicht identisch mit Strophanthin, die Eigenschaft besaß, in 25 bis 30 Minuten die Konjunktiva vollständig zu anästhesieren; die Anästhesie währte 2 bis 12 Stunden lang. Der Körper wirkt nicht reizend auf das Auge, wohl aber ruft er ein brennendes Gefühl hervor mit vorübergehender Hyperämie der Konjunktiva.

Helleborin, das Glykosid von Helleborus niger, besitzt ebenfalls sowohl anästhetische wie das Herz beeinflussende tonische Eigenschaften: <sup>1</sup>/<sub>4</sub> Grain der Konjunktiva eines Kaninchens appliziert, bewirkte während 15 Minuten vollständige Anästhesie. (British Med. Journ., by Drugg, Bull. Vol. III. No. 7.

July 1889, p. 242.)

Cardet prüfte Coronilla scorpioides hinsichtlich seines therapeutischen Wertes und fand diese Papilionacee nützlich bei verschiedenen Formen von Herzaffektionen. Neuerdings nun hat Schlag den hauffen aus der Droge ein Glykosid isoliert, dessen toxische Dosis zu 0,04 g für einen Menschen von 120 Pfund Körpergewicht angegeben wurde. Nichtsdestoweniger wird von anderer Seite behauptet, daß zur Erzielung eines therapeutischen Effektes 0,12 bis 0,18 g des Glykosides — Coronillin genannt — oder 0,54 bis 1,5 des Extraktes erforderlich seien. Spillmann stellte Versuche an, welche ergaben, daß von 17 Fällen von Herzkrankheiten, in denen das Coronillin angewandt wurde, nur in 8 zufriedenstellende Resultate, in 2 Fällen geringe Besserung, in 7 Fällen überhaupt keine therapeutische Wirkung beobachtet werden konnte. Eine diuretische Wirkung wurde in mehreren Fällen festgestellt. Jedenfalls ist der therapeutische Wert der Droge sehr problematisch und es erscheint dringend geboten, die Wirkung derselben eingehender zu studieren, bevor sie unseren Arzeneischatz um ein zweifelhaftes Glied reicher macht. (Therap. Gaz. Vol. XIII, No. 9, Sept. 15, 1889, p. 615.)

Nicht Calciumsulfat wurde von Knaggs bei Konvulsionen der Kinder angewandt, wie wir letzthin berichtet haben, sondern — diese Berichtigung bringt die Therap. Gazette — Calciumsulfid. (Therap. Gaz. Vol. XIII, No. 7, 15. July 1889, p. 504.)

Beach hat mit Copaiva-Balsam, welchen er äußerlich auf Wunden anwandte, indem er dieselben mit Charpie verband, die mit dem Balsam getränkt war, sehr gute Erfolge erzielt, besonders bei schwer granulierenden Wundflächen, welche nach Applikation des Balsams schnell granulierten. Der Balsam hat noch den Vorzug, daße er den übelriechenden Eiter desodoriert. (Therap. Gaz. Vol. XIII, No. 9, Sept. 15, 1889, p. 632.)

John C. Falck teilt eine einfache Methode mit, um gelb gewordenes Ammoniumjodid wieder in normales weißes Salz überzuführen. Ein Stückehen Ammoncarbonat wird zum trockenen Ammoniumjodid in die Flasche gegeben und so lange stehen gelassen, bis das Präparat wieder weiß ist; man entfernt dann den Rest des noch vorhandenen Ammoncarbonates; breitet das Ammoniumjodid kurze Zeit auf Papier aus, um auch den Überschuß des noch anhaftenden Ammoniaks zu verjagen, und füllt sofort wieder in die gut schließende Glasslasche. (Amer. Journ. of Pharm. Vol. 61, No. 9, Sept. 1889, p. 464.)

Spermine, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N, ein basischer Körper, welcher zuerst 1878 von Schreiner im Samen von Menschen und Tieren, in Herz und Leber des Kalbes, in den Hoden des Stieres nachgewiesen wurde, dessen Phosphat lange Zeit hindurch auch unter dem Namen "Charcot-Neu-

mann's Krystalle" bekannt war, der dann später im Sputum katarrhalischer Emphysematiker bei akuter wie chronischer Bronchitis, chronischer Anämie, endlich auch in Milz und Blut nachgewiesen wurde; dieser basische Körper wird aus dem frischen menschlichen Samen wie folgt dargestellt: Der Samen wird auf Leinwand mit etwas warmem Wasser ausgewaschen, der Rückstand eingetrocknet, mit Alkohol ausgekocht. Der unlösliche Teil — Sperminphosphat — wird zerrieben und mit warmem ammoniakalischen Wasser extrahiert; aus diesem Auszug krystallisiert — bei vorsichtigem Eindampfen — das Sperminphosphat aus.

Durch Zerlegung desselben mit Baryt und Verdampfung des Filtrates erhält man das reine Spermin, welches beim Abkühlen krystallisiert. Spermin ist sehr hygroskopisch und entzieht der Luft Kohlensäure; es ist stark alkalisch, leicht löslich in Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Ather, wird gefällt durch Phosphormolybdänsäure, Tannin, Goldchlorid und Platinchlorid. Mit Platin erhitzt, entwickelt es dichte weiße Dämpfe und einen schwach amoniakalischen Geruch. Das Sperminhydrochlorid. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N. HCl krystallisiert in sechsseitigen Prismen und ist leicht löslich in Wasser. Das Phosphat bildet Prismen oder Pyramiden, ist schwer löslich in heißem Wasser und schmilzt bei ca. 170°. Nach Laden burg besitzt Schreiner's Sperminphosphat wahrscheinlich die Formel (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH)<sub>4</sub>Ca(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und nicht (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 3H<sub>2</sub>O. (Vaughan's & Novy's compilation on Ptomaines and Leucomaines by, Medical Age, Vol. VII, No. 16. August 26, 1889.)

Dr. Brown-Sequard war es, welcher zuerst feststellte, daß dem wirksamen Prinzipe des Samens von Menschen und Tieren die Genitalien beeinflussende stimulierende Eigenschaften zukämen. Im Laboratorium der Firma "Parke, Davis & Cie" in Detroit wurden neuerdings Versuche mit dem Prinzipe des Samens, dem Spermine, angestellt, welche wir des großen Interesses halber unverkürzt hier wiedergeben: Ein alter Neger, geschwächt durch allgemeine Abgelebtheit und Rheumamatismen, zeigte nach drei Einspritzungen einer Lösung von 0,24 g Sperminhydrochlorat in 30 g eine bemerkbare Besserung. Nachdem er sich vorher nur mit Mühe vom Flecke bewegen konnte, war es ihm nun nach den Einspritzungen möglich, sich fast wie ein gesunder Mensch zu bewegen. Es muß hervorgehoben werden, daß das Versuchsobjekt keine Kenntnis hatte von der Art des angewandten Mittels.

Im Anschluss an die Versuche werden zu Gunsten des Spermins

noch folgende Fragen aufgeworfen:

 Warum legen alle enthaltsamen Geschöpfe außerordentliche Kraft und Energie an den Tag?

2. Warum schwächt völlige Befriedigung oder Verlust an Samen

den tierischen Organismus?

3. Wie kommt es, dass gerade in den Zeugungsorganen und im Nervensystem das Spermin in größeren Mengen enthalten ist, als in anderen Organen des Körpers;

4. Wie kommt Spermin gerade in das Sputum abgelebter und

heruntergekommener Naturen?

5. Warum hat man die stimulierende, tonische Wirkung des Sper-

mins gerade bei Abgelebten beobachtet?

6. Warum wirken gerade gewisse Nahrungsmittel, von welchen man heute weiß, daß sie Spermin enthalten, als entschiedende Stimulantia, und zwar als zweifellose Stimulantia der Zeugungsorgane? (Medical Age Vol. VII, No. 16, 26. August 1889.)

Auch Dr. Variot hat Versuche mit Spermin angestellt, welches aus den Hoden von Kaninchen und Meerschweinehen gewonnen war. Die

ersten Versuche wurden angestellt an einem 54 Jahre alten Maler, welcher an chronischer Bleivergiftung und allgemeiner Schwäche litt. Acht Tage lang vor der ersten Spermineinspritzung mußte der Mann infolge großer Schwäche zu Bett liegen. Am 22. Juni wurde die erste Injektion gemacht, welche zuerst 3 bis 4 Stunden langen Schmerz verursachte, begleitet von einem Gefühl allgemeinen Mißbehagens und Steifheit der Glieder. Am gleichen Nachmittage jedoch fühlte sich der Patient ungewöhnlich wohl und frisch, wie neu geboren, gestärkt und gekräftigt. Die zweite Injektion — 2 Tage später — rief anfänglich, wie das erste Mal, Schmerzen hervor; erhöhte dann die Munterkeit, regte den Appetit ungemein an und rief sogar schon lange nicht mehr eingetretene Erektionen hervor. Eine dritte Injektion, am 26. Juni, trug noch mehr zur Kräfti-

gung des Mannes bei. Der zweite Patient war ein infolge von Mangel an allem zum Leben notwendigen total geschwächter 56 Jahre alter Mann. Auch bei ihm riefen die Einspritzungen ausgezeichnete Kräftigung des Organismus hervor - nur die Erektionen blieben aus. Der dritte Patient war ein 68 Jahre alter Mann, welcher eben von schwerer Lungenentzündung genesen war und jahrelang ein Blasenleiden hatte, hervorgerufen durch die Vergrößerung der Samendrüsen. Der Patient hielt sich meist im Bette auf, war sehr schwach und afs wenig. Am 24. Juni erhielt er zwei Einspritzungen. Die Folge davon war großer Schmerz und Unwohlsein; am Tage darauf fühlte sich Patient kräftiger, ging spazieren und hielt sich für stark genug, um, wie in seiner Jugend, mit den Hanteln gymnastische Übungen anzustellen. Am 26. Juni erwachte der Patient hungriger, als er je in den letzten Jahren gewesen war, und bemerkte, daß er bald kräftig genug sein werde, um eine Blasenoperation an sich vornehmen zu lassen. Eine zweite Injektion, am 26. Juni, erhöhte das Wohlbefinden des Mannes und rief sogar in der Nacht des 27. Juni starke Erektion hervor. Der Patient sprach sich selbst sehr zufrieden aus über die Erfolge der Kur. Die Resultate seiner Versuche resumiert Variot wie folgt:

1. Die Injektionen rufen zwar Schmerzen hervor, sind aber keines-

wegs gefährlich.

2. Die der ersten Injektion folgenden zweiten und dritten Injektionen sind zwar auch schmerzhaft, rufen aber nicht mehr Unwohlsein

hervor.

3. Die positive Wirkung der Injektion beruht in einer allgemeinen Stimulation des Nervensystems, Zunahme der Muskelkraft, Regelung der Unterleibs- und Verdauungsfunktionen und schliefslich in einer Anregung der Gehirnfunktionen.

4. Geschlechtliche Erregung ist nicht immer im Gefolge der Einspritzung. (Therap. Gaz., No. 8, 15. August 1889, p. 566.)

L. R.

### C. Bücherschau.

Graham-Otto's ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie. Neu bearbeitet von Dr. A. Michaelis, Professor der Chemie an der königl, technischen Hochschule zu Aachen. Fünfte umgearbeitete Auflage. Zugleich als zweiter Band von Graham-Otto's ausführlichem Lehrbuche der Chemie. In vier Abteilungen. Mit zahlreichen in den Text gedruckten Holzstichen und mehreren Tafeln, zum Teil in Farbendruck. Vierte Abteilung. Zweite Hälfte. Braunschweig. Druck und

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn. 1889.

Mit der vorliegenden zweiten Hälfte der zweiten Abteilung hat das ausführliche, von Michaelis bearbeitete Lehrbuch der anorganischen Chemie, welches zugleich einen Teil des großartig angelegten, weltbekannten "ausführlichen Lehrbuches der Chemie von Graham-Otto" bildet, seinen Abschluß erreicht. Indem auf die früheren Besprechungen des Werkes verwiesen wird, sei hier nur kurz betont, dass in diesem Werke den Bedürfnissen eines jeden im vollsten Maße Rechnung getragen wird. Der Lehrer der Chemie, der Analytiker, der Apotheker wie der Techniker, sie alle finden einen reichen Schatz wertvollsten Materials. - Einem eingehenden Studium der Chemie kommt das Werk entgegen durch sorgfältige Litteraturangabe, sowie durch die Angabe aller physikalischen Eigenschaften der Elemente und Verbindungen, wie z. B. anch der Wärmebeziehungen und der optischen Beziehungen. Nicht minder ist der Abfassung der Darstellungsmethoden der Präparate eine große Sorgfalt gewidmet und die Auswahl der Prüfungs- und Scheidungsmethoden so getroffen, dass sie den praktischen Bedürfnissen des Laboratoriums gerecht werden.

Von dieser etwa 1200 Seiten starken Schlusslieferung behandeln die ersten 800 Seiten die hüttenmännische Gewinnung sowie die quantitative Bestimmung und Scheidung des Eisens, ferner Kobalt und Nickel und schliefslich die Metalle der Goldgruppe: Gold und die sogenannten Platinmetalle Platin, Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium und Ruthenium.

Die folgenden 370 Seiten enthalten "Nachträge", sie bringen in derselben Reihenfolge, welche bezüglich der Behandlung der einzelnen Elemente von dem Werke befolgt worden ist, alles dasjenige heran, was nach und während der Fertigstellung der früheren Lieferungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie neues geschaffen worden ist. Hier findet auch das von Winkler entdeckte neue Element Germanium seine eingehende Würdigung. Den Schluss bildet ein 60 über Seiten starkes, alle vier Abteilungen umfassendes, alphabetisches Sachregister. — Dass Druck und Papier der Vorzüglichkeit des Werkes entsprechen, ist bei Vieweg u. Sohn selbstverständlich.

Geseke.

Dr. Carl Jehn.

Die Teerfarbe mit besonderer Rücksicht auf Schädlichkeit, hygienisch und forensisch-chemisch untersucht von Dr. Th. Weyl. 2. Lieferung. Berlin, 1889. Verlag von August Hirschwald.

Weyl kommt in der zweiten Lieferung seines Werkes, dessen bezüglich seiner Prinzipien und deren Durchführung bereits eingehender an dieser Stelle (Archiv 1889, p. 46) gedacht worden ist, zur Behandlung der Azofarbstoffe. Von den 23 bisher geprüften Azofarbstoffen zeigten vom Magen aus nur zwei — nämlich Metanilgelb und Orange II — derartige Wirkungen, daß man sie zu den Giften rechnen kann. Die dosis letalis betrug beim Hunde für Metanilgelb 0,53 g pro Kilogr. des Körpergewichts.

Von den übrigen hierher gehörigen Farbstoffen riefen Bismarckbraun Erbrechen, Echtbraun und Chrysaminbraun Diarrhöen und

viele Albuminurie leichteren Grades hervor.

Verfasser weist darauf hin, daß die Giftigkeit des Metanilgelb und des Orange II mit Sicherheit auf ihre Konstitution zurückgeführt werden kann, da ihnen isomere ungiftige Farbstoffe gegenüberstehen. Dem giftigen Metanilgelb, welches durch Diazotierung von Meta-Amido-

benzolsulfosäure gewonnen wird, steht das ungiftige Diphenylamingelb durch Diazotierung von Para-Amidobenzolsulfosäure erhalten, zur Seite:

ch Diazotierung von Fara-Militoschen (1)SO<sub>3</sub>Na  $C_6H_4(4)N = N - C_6H_4NHC_6H_5$  ungiftig  $C_6H_4(3)N = N - C_6H_4NHC_6H_5$ .

Consider the dam giftigen (1) orange II ein ungiftiges Orang

Ebenso entspricht dem giftigen ()range II ein ungiftiges Orange I, welche unterschieden sind durch die Stellung des Hydroxyls im Naphtalinrest.

Als durchweg ungiftige Azofarbstoffe erwiesen sich unter anderem

Sudan I, Neucoccin, Echtrot B, Hylidinrot, Azarin S.

Diese methodische Durchforschung der Teerfabrben ist eine sehr verdienstliche Aufgabe, der rüstiger Fortgang bestens zu wünschen ist.

Geseke. Dr. Carl Jehn.

Pharmacographia indica. A history of the principal Drugs of vegetable origin, mit with in British India. By William Dymock, Brigade-Surgeon, Bombay Army, principal medical storekeeper to Governement, C. J. H. Warden, Surgeon-Major, Bengal Army, Professor of Chemistery in the Calcutta medical College, and David Hooper, Quinologist to the Government of Madras, Ootacamund. London, Trübner & Co. 1889. Part I, 8º, 304 Pg. Von der durch William Dymock allein verfasten .. Materia medica of Western India" (die II. Auflage erschien 1885 bis 1886) unterscheidet sich die Pharmacographia indica nicht nur dadurch, daß sie die Drogen eines weiteren Gebietes, des ganzen britischen Indiens, behandelt, sondern auch durch eine besonders für das ärztliche Publikum bestimmte eingehendere Besprechung der pharmakologischen Eigenschaften der Drogen. Unter Drogen sind dabei nicht nur diejenigen pflanzlichen Arzeneistoffe zu verstehen, welche jetzt noch in Indien medizinische Anerkennung finden, sondern auch solche, welche nur noch historisches Interesse besitzen. Die Überschriften der Kapitel werden durch den Namen der Stammpflanzen gebildet, und die Anordnung der Kapitel hat nach der Stellung der Stammpflanzen in natürlichen Systemen stattgefunden. Es kommen in dem vorliegenden Teile des Werkes etwa 160 Species aus folgenden Familien zur Besprechung: Ranunculaceae, Magnoliaceae, Anonaceae, Menispermaceae, Berberideae, Nymphaeaceae. Papaveraceae, Cruciferae, Capparideae, Violaceae. Bixineae, Pittosporeae, Polygaleae. Caryophylleae, Portulaceae, Tamariscineae, Hypericineae. Guttiferae, Ternstroemiaceae, Dipterocarpeae. Malvaceae. Sterculiaceae, Tiliaceae. Lineae, Zygophylleae, Geraniaceae, Rutaceae, Simarubeae, Burseraceae.

Die Kapitel sind meist in folgende Abschnitte geteilt: 1. Angabe der Litteratur über die vorhandenen Abbildungen. 2. Vorkommen der Stammpflanze und Nennung des zur Verwendung kommenden Teiles der Pflanze. 3. Einheimische Namen. 4. Geschichte, Anwendung etc. 5. Beschreibung. 6. Mikroskopischer Bau. 7. Chemische Zusammensetzung. 8. flandel. Am schlechtesten kommt überall der botanische Teil der Pharmakognosie weg, ausführlicher sind meist die geschichtlichen und chemischen Mitteilungen. Der vorliegende Teil enthält mancherlei für den Pharmakologen und Pharmakognosten interessante Angaben, vorzüglich ist auf den Artikel Papaver somniferum aufmerksam zu machen, welcher über die gegenwärtigen Verhältnisse der Opiumgewinnung in Indien eingehende Auskunft gibt. Das Buch ist den Pharmaceuten. Ärzten und Botanikern, welche sich für nedizinische Nutzpflanzen im allgemeinen interessieren, zu empfehlen.

Arthur Meyer.

Weihnachten! Büchergelegenheitskäufe. Weihnachten!

Wagner, Chem. Technologie, letzte Aufl., geb. (statt 17,—) Mk. 14,60. Rüdorff, Grundr. d. Chemie, letzte Aufl., geb. (4,20) Mk. 3,25. Classen. Quantit. Anal., letzte Aufl., geb. (9,—) Mk. 7,20. Classen, Qualit. Anal., letzte A., geb. (7,—) Mk. 5,60. Wittstein, Hdwörterb. d. Pharmakogn. d. Pflanzenr., 2 Bde., letzte A., geb. (21,—) Mk. 16,80. Beckurts u. Hirsch, Pharmacie, 2 Bde., letzte A., geb. (30,—) Mk. 24.—. Hager, I. Unterr. d. Pharm., letzte A., geb. I. Bd. (12,—) Mk. 9,60, II. Bd., letzte A., geb. (12,—) Mk. 9,60. Hager, Comment. z. Pharmacop. Germ., 2 Bde., letzte A., geb. (30,—) Mk. 24,—. Hager, Hdb. d. pharm. Praxis mit Ergänzzsbd., letzte A., geb. (44,—) Mk. 35,20. Hager, Untersuchg. I., letzte A., geb. (18,—) Mk. 14,40. Hager, Manuale pharm., 2 Bde., letzte A., geb. (30,—) Mk. 24,—. Großes Lager von Büchern aller Wissenschaften, auch Geschenklitteratur; billigste Einkäufe. Kataloge gratis, franko. Theodor Huth, Buchhandlung und Antiquariat, Berlin N., Elsasserstr. 30.

Von dem in drei Auflagen erschienenen Buche:

## Kaiser Friedrichs Krankheit, Was lehrt sie?

erschien jetzt neben der bessern Ausgabe zu 5 Mk. geb. eine billige Volksausgabe (326 Seiten), welche gebunden für nur 2 Mk. 20 Pfg. (incl. Porto) bei mir sowie in allen Buchhandlungen zu haben ist.

Es ist bekanntlich das beste Buch, was hierüber von einem Unparteiischen geschrieben wurde. Der Verfasser weist darin die Fehlgriffe und Unsicherheit der Schul-Medizin, die andere und bessere Heilmethoden nicht aufkommen lassen will, treffend nach. Auf die Frage: "Was lehrt sie?" wird jeder vorurtheilsfreie, denkende Mensch die

beste Antwort und Anleitung darin finden.

Philo vom Walde sagt darüber: "Das Buch schlägt wie ein Donnerkeil in die Reihen der medizinischen Heilweisen ein und unterzieht die Behandlungsweise unseres edlen Kaisers Friedrich einer schonungslosen Beurtheilung. Trotz der tiefen Fachbildung und umfassenden Belesenheit, welche sich in dem Buche kundgeben, ist dasselbe doch volksthümlich gehalten, packend geschrieben und überaus lehrreich, weshalb wir es Allen empfehlen."

Ferner erschien, auch als Weihnachts-Geschenk passend:

Bismarck, Wagner, Rodbertus. Betrachtungen über ihr Wirken und die Zukunft ihrer Werke. Von Moritz Wirth. Mit einem Anhang: Das moderne Elend und die moderne Uebervölkerung. Von Max Schippel. 2. Aufl., 404 S. 4 M., geb. 6 M. Dasein und Ewigkeit. Betrachtungen über Gott und Schöpfung.

Von W. Erdensohn. 536 S. 8 M. brosch., geb. 10 M.

Feldblumen. Gedichte von Herm. Leischner. Geb. 3 M. Die Poesie des Lebens. Von Georg Irrgang. Geb. 3 M. Der Erlöser. Dichtung von Gotth. Ger. Mit Bild, geb. 4 M.

**Prospekte** über die Werke des berühmten amerikan. Reformators A. J. Davis und des bekannten Baron L. B. Hellenbach sende ich auf Verlangen gratis und franko.

### Verlag von Oswald Mutze,

Leipzig, Lindenstrasse 4.

## Warmbrunn, Quilitz & Co.



BERLIN, C.

40. Rosenthalerstrasse 40.

#### BERLIN, C.

Neu!



BERLIN, C.

Perkolator aus emaill. Eisenblech, in zwei Grössen. Pastillenstecher neuester Konstruktion.

Taschen-Spuckflaschen für Hustende nach Dettweiler.

Carbolsäureflaschen und -Messgefässe.

Mischflaschen, Spülkannen (Irrigateurs) von Glas und Blech, vorschriftsmässige Thermometer und sonstige Geräte für Hebammen.

Verlag v. B. F. Voigt in Weimar.

### Die liechstoffe

und ihre Verwendung zur Herstellung von Duftessenzen, Haarölen, Poma-

den. Riechkissen etc.

sowie anderer kosmetischer Mittel. Sechste neu bearbeitete und stark ver-mehrte Auflage des "Parfümeur"

von Dr. St. Mierzinski.

Verfasser der "Aetherischen Oele und Riechstoffe".

Mit 70 Abbildungen. gr. 8. 6 Mark 75 Pfge.

Vorrätig in allen Buchhandlungen.

#### [3] Einwickelpapiere,

eleg. Farben, 5 Ko. frei & 5. Oberwesel a. Rh. Fr. Reusch.

Rhein- und Moselweine,

eigenes Wachstum.

### Wo herrscht Keuchhusten?



Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert Dr. Schmidt-Achert. Apotheker

in Edenkoben.

Extr. Filicis Ph. G. II.

Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders. [11]

Blankenburg a/Harz.

besten Mixtur - Korke

liefert die

Korken-Fabrik August Innel. Berlin C., Probst-Str. 5, gegr. 1820.

Binden u. Verbandstoffe.

Specialität:

[1453]

geschnitten und gewickelt mittelst patentirter Maschine. D. R. P. 38455 u. 40015. Das Beste: Sauberste und Billigste, was in Binden existirt.

Dammthorstrasse 12.

Hamburg I.

Commissionslager in Berlin:

Fürst Bismarck-Apotheke,

Berlin SO. 36,

Wrangelstrasse 52,

Ecke Oppelnerstr. 38, nahe d.Köpenicker-u.Schlesische Str. 1889. Dezember.<sup>1</sup>

# ARCHIV DER PHARMACIE.

#### Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XVI. Jahrgang, Bd. 227, Hft. 23. (3. Reihe, Bd. 27, Hft. 23.)

#### Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin. Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

#### Inhalt:

| A. Originalmitteilungen. Seite  |  |
|---|--|
| F. A. Flückiger, Osterferien im Süden (Schluß) 1057<br>Th. Husemann, Ladanum und Laudanum 1075  |  |
| B. Monatsbericht.   |  |
| E. Ritsert, Zur Prüfung des Magensaftes auf Essigsäure-   |  |
| E. Ritsert, Zur Prüfung des Magensaftes auf Essigsäure-<br>Glycerins 1092 Milchsäuregärung 1097   |  |
| J. Lüttke, Zur Prüfung des<br>Natrium bicarbonicum 1092<br>A. Gilbert, Zur Prüfung des<br>Oleum Cassiae (Cinnamoni<br>Pharm. Germ.) 1093  |  |
| H. Gilbert, Zur Prüfung des Macfarlane, Folliculi Sennae 1100   |  |
| Oleum Ricini 1093   L. Dohme, Saccharin 1100  |  |
| J. D. Riedel, Die Darstellung<br>des Phenacetins 1094<br>E. Dieterich, Zu Massa Pilu-<br>larum Kreosoti 1094  Poppe, Uralium 1100<br>Mitchell, Behandlung des<br>gelben Fiebers m. alkalischer<br>Mercurichloridlösung 1101 |  |
| E Ditte and Commol  |  |
| E. Geifsler, Über Seifen . 1095 Gefälschtes Cascara sagrada-  |  |
| Felix O. Cohn, Uber die Einwirkung des künstlichen Fluidextrakt   |  |
| C. Bücherschau.   |  |
| Die Untersuchungen der Fette, Öle und Wachsarten, sowie der technischen Fettprodukte, unter Berücksichtigung der Handelsgebräuche, herausgegeben von Dr. Carl Schädler, vereideter  |  |
| Chemiker und Sachverständiger; zweite Lieferung   |  |
| Historische Studie über Paris quadrifolia L., von Carl von Schroff,   |  |
| o. ö. Professor der Heilmittellehre an der Universität Graz 1101<br>Die synthetischen Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen,<br>von Dr. Karl Elbs, außerordentlicher Professor an der Uni-                       |  |
| versität Freiburg i. B  |  |

## Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des "Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

S



S. ...

90

00

<u>S</u>

200

60

### Archiv der Pharmacie

fiir 1889

ganz in der bisherigen Ausführung, Kaliko-Decken mit vorgedrucktem Titel und Rückentitel in Goldschrift, können gegen Einsendung von 70 Pf. in Briefmarken franko bezogen werden von dem

Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins. BERLIN SW. 12. Zimmerstrasse 3/4.

### Passendstes Weihnachtsgeschenk!

Schlickum, O. Die Ausbildung des Apothekerlehrlings und seine Vorbereitung zum Gehilfenexamen. Fünfte, mit Rücksicht auf die neuesten Anforderungen sowie auf die bevorstehende neue Pharmakopöe vollständig umgearbeitete und stark vermehrte Auflage (1890) 12 Mk. In Halbfranzbd. gbd. 14 Mk.

Zugleich erlaube ich mir darauf aufmerksam zu machen, dass sofort nach Erscheinen der Pharm. Germ. III. im Anschluß an den bekannten Schlickum'schen Kommentar eine neue Bearbeitung desselben in meinem Verlage erscheinen wird. Die Namen der Herausgeber - Dr. Vulpius und Dr. Holdermann - bürgen für die gediegenste und sachgemässeste Ausführung derselben.

Bestellungen darauf werden schon jetzt entgegengenommen.

### Ernst Günther's Verlag in Leipzig.

### Bach & Riedel,

BERLIN S., Alexandrinenstr. 57.

Emailleschmelzerei u. Schriftmalerei.

FABRIK und LAGER

pharmaceut., chemischer, physikalischer Apparate, Geräthschaften u. Gefässe.

Vollständige Einrichtungen für Apotheken u. Laboratorien.

Ergänzung einzelner Standgefässe nach Muster. Medicinglas in sauberer Arbeit.

Reelle Bedienung. - Solide Preise.

## ARCHIV DER PHARMACIE.

27. Band, 23. Heft.

### A. Originalmitteilungen.

#### Osterferien im Süden.

Von F. A. Flückiger. (Schlufs.)

Überall in Sizilien dient der Schwefel selbst in angedeuteter Art als Wärmespender; es müssen erst noch billigere Frachten, vollständigere Verkehrswege und ganz besonders noch regere und anhaltende Nachfrage für den Schwefel abgewartet werden, um Verbesserungen in diesem rohen Betriebe zu ermöglichen. Wie soll dieser sich lohnen, wenn gegenwärtig der Verkaufspreis des Schwefels wenig mehr als 5 Lire per Cantar (80 kg) beträgt!

Sobald der Schwefel im Calcarone aussickert, sticht der Arditore seinen Bau mit dem eisernen Spiedo (Spieß) an und fängt das flüssige Element in der viereckigen Gavita auf; nach einer Stunde wird sie entleert, was mit der größten Leichtigkeit erfolgt, weil der Boden des Gefäßes enger ist, der Schwefel daher zu einem trapezförmigen Blocke, Panotto, von durchschnittlich 60 kg erstarrt, welcher beim Umwenden der Gavita herausfällt. Der Brand eines Calcarone dauert mehrere Tage und Nächte und liefert 200 bis 400 Panotti in 24 Stunden. Die Gavite werden in österreichischen Buchenwäldern verfertigt und in Triest verschifft. Überall an den Bahnhöfen zwischen Cammarata, Girgenti, Licata, Caltanissetta, Catania erglänzen im Sonnenscheine die schön krystallinischen, bald rein gelben, bald bräunlichen Panotti di zolfo, denn die Schwefelgruben sind zu Hunderten in dem Lande zerstreut.

Der Schwefel ist, von den Metallen abgesehen, eines der wenigen, in freiem Zustande vorhandenen Elemente. Wie ist dieses zu erklären, wie ist es zugegangen, daße er im südöstlichen Teile Siziliens in so ungeheurer Menge auftritt, daß Jahr um Jahr Hunderte von Millionen

Kilogramm ausgeführt werden können? War der Schwefel von allem Anfange an in freiem Zustande vorhanden? Er durchdringt das Schwefelgestein, Briscale, Siziliens in einer Weise, welche die Vermutung rechtfertigt, daß er aus Verbindungen abgeschieden worden sei, die sich in flüssigem oder gasförmigem Zustande über das ganze Schwefelland ergossen. Nichts einfacher als etwa die Reaktion:  $SO_2 + 2 SH_2 = 2 OH_2 + 3 S$ , aber wie gelangen wir zu der erforderlichen Menge Schwefelwasserstoff? Und welche Beziehungen bestehen zwischen dem Schwefel und dem ihn in Sizilien überall begleitenden Gypse, des merkwürdigen Cölestins gar nicht zu gedenken? Die ursprüngliche Grundmasse der Erdkruste jener Gegenden, Kalkstein, konnte, durchdrungen von Schwefeldioxyd, leicht in Gyps übergehen, aber ist nicht auch umgekehrt aus diesem wieder Schwefel abgeschieden worden?

Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff werden von Vulkanen in großem Maßstabe entwickelt, doch darf gerade in Sizilien die Schwefelablagerung keineswegs auf den Ätna zurückgeführt werden. Um einen befriedigenden Einblick in die betreffenden großartigen Vorgänge zu gewinnen, ist noch die Lösung manches geologischen und chemischen Rätsels erforderlich. Keiner der übrigen vulkanischen Bezirke der Erde ist so reich an Schwefel wie der Süden Siziliens; selbst Japan, dessen Vorräte an Schwefel z. B. nach den Konsularberichten im Pharmaceutical Journal Bd. XX (London 1889), p. 169, zu schließen, allerdings sehr bedeutend sein müssen, scheint doch Sizilien nicht gleich zu kommen.

Von dem mit Recht verrufenen Grotte, einem der Mittelpunkte ungezählter Schwefelgruben, steigt das grüne, aber baumarme Gelände bis über 600 m, wo bei Caltanissetta stattliche Dattelpalmen und Eucalyptus noch in dieser Höhe die freundliche Gegend verschönern und die sommergrüne Pistacia vera, auch ein Geschenk des Orients (Syrien?), ihre wohlschmeckenden Kerne, Amygdalae virides, reichlich genug spendet um ausgeführt werden zu können. Aber weit malerischer thront 1000 m hoch die uralte Enna, so ziemlich der Mittelpunkt Siziliens, jetzt unter dem wunderlichen Namen Castrogiovanni, und weiterhin die nicht minder trotzigen Felsennester Calascibetta und Leonforte; bald aber, nachdem das Thal des Dittaino durchlaufen ist, beherrscht der gewaltige Ätna, oder wie der Sizilianer, mit leichter Betonung des mittleren Vokals, spricht: Etena, das großartige Bild der weit geöffneten Landschaft des Ostens der Trinacria, welche sich zu der blühenden Ebene von Catania am jonischen Meere senkt.

Die Pflanzenwelt entfaltet ihre Fülle besonders nördlich von Catania, da, wo sie sich alte, dem Meere zugeflossene Lavaströme, zum Teil seit Jahrhunderten wieder dienstbar gemacht hat. Sieht schon das dunkle. unheimliche Gestein selbst ganz anders aus als etwa die Schichten des Pellegrino bei Palermo, so fallen hier wie bei Girgenti namentlich die mächtigsten Mandelbäume, Oliven und Eucalyptus auf, Palmen aber seltener. Der Weg nach dem nahen Aci Castello mit den 7 Cyklopeninseln bietet die schönste Gelegenheit, zu beobachten, was die Zeit über die vulkanischen Gesteine vermag; wo sie gründlich verwittert, auch wohl durch den Fleiss der Grundbesitzer bewässert sind, hat sich die größte Fruchtbarkeit entwickelt und läßt sich hoch hinauf an die imposante Pyramide des Berges verfolgen, dem der größte Teil des Ostens der Insel zum Fußgestell dient. Seine besonders in dieser Richtung weit gedehnten Abhänge mit dem silikatreichen, verwitternden Boden bilden ganz eigenartige Bedingungen des Pflanzenlebens. Schon die Frühlingsflora der einjährigen Blütenpflanzen, der krautigen Stauden und kleinen Büsche, die jetzt, anfangs April, im saftigsten Grün prangen, später freilich bald verderren, lassen wesentliche Unterschiede im Vergleiche mit der Nordküste erkennen. Um nur eines einzigen Beispiels zu gedenken, möge Oxalis cernua herausgegriffen werden, welche bei Palermo so außerordentlich viel wächst, hier aber fehlt. Wie ganz anders sieht Villa Bellini, der öffentliche Garten Catanias, aus, als die entsprechenden Anlagen in Palermo; doch ist ja ein solcher Vergleich wenig zutreffend, um so weniger, als die Gartenkunst überhaupt hier kaum die Möglichkeit zu genauerer Vergleichung bietet.

Wild oder verwildert, jedenfalls ohne Pflege, wie bestimmt versichert wurde, wächst an feuchten Stellen in der Ebene von Catania, allerdings nicht etwa auf vulkanischem Grunde, das Süfsholz, Glycyrrhiza glabra. In den Schuppen und Hofräumen der Fabriken, welche es verarbeiten, findet man ganz beträchtliche Vorräte der Wurzel oder richtiger der Wurzelausläufer. Vorzüglich entgegenkommend wurde ich in Via Molino a vento mit der Fabrikation bekannt gemacht durch Sig. Bernardo Fichera. Das sehr einfache Geschäft ist im wesentlichen eine Winterarbeit, vom Oktober bis April. Die Wurzeln werden gewaschen, zerschnitten, auf dem Reibsteine zerquetscht, in flachen eisernen Pfannen (Caldaja), welche  $2^{1}/_{2}$  hl fassen, zweimal mit Wasser ausgekocht und zweimal geprefst, was für eine Beschickung jeweilen einen Tag in Anspruch nimmt. Die gekochte Wurzel wird aus den

Pfannen in ein korbartiges Geflecht, Frantojo, Sporta di pezzuola, aus Spänen von Kastanienholz, gefüllt und gepresst. Eine vollkommenere Einrichtung, Gabbia, besteht aus einem hölzernen Gestell, in welches 18 durchlöcherte Eisenplatten, Lastre di ferro, passen, zwischen welche die Wurzel geschichtet wird. Die Klärung des abgepressten Saftes erreicht man einfach durch ruhiges Stehen: die letzten Anteile werden auf neue Portionen der Wurzel gegossen. Die gleichen Caldaje dienen auch, mit Hilfe von Steinkohlenfeuer, zum Einkochen des Saftes, schließlich aber wird er mit Holzkohlenfeuer zu der geeigneten Konsistenz gebracht. Eine Pfanne liefert ungefähr 400 kg Pasta, welche sogleich von Arbeiterinnen auf einem geölten Tische aus Nussbaumholz geteilt wird. Entweder formt man daraus Blöcke von 5 kg, Pani oder Blocchi, welche in blaues Papier eingewickelt je zu 20 in eine Kiste, Cassa, verpackt werden: oder man stellt aus der Pasta mit Hilfe von Rinnen aus Marmor oder Messing Stangen, Bilie, von gleicher Größe her, welche nach dem Stempeln rasch gewaschen werden, um sie von dem während des Ausrollens aufgenommenen Öle zu befreien. Das schliefsliche Austrocknen erfolgt auf Hürden, Tavole, im Magazin, wozu die Sommermonate erforderlich sind; Trockenräume mit Heizung fehlen. Von Kupfer, mit welchem der Süfsholzsaft während des Einkochens in Berührung kommen könnte, ist demnach keine Rede. 5 andere Manifatture di liquirizia in Catania scheinen nicht wesentlich andere Einrichtungen zu besitzen als die zuerst von mir besuchte.

Von größerer Bedeutung sind die 5 Schwefelraffinerien Catanias, sämtlich aus neuerer Zeit stammend, da Sizilien sich früher darauf beschränkte, den Rohschwefel auszuführen. Die Pani oder Balate der Gavite (s. oben S. 1057) werden auf dem Mühlsteine, Frantojo, zerrieben, durch Cylindersiebe aus Eisendraht oder Seide getrieben und je 500 kg in gußeisernen Retorten, Caldarine, zum Sieden erhitzt. Der Dampf verdichtet sich im Ricevatore und in der Retorte bleiben durchschnittlich nicht über 3 Proz. Unreinigkeiten zurück. Aus der Vorlage wird der flüssige Schwefel in kubische Formen abgelassen. Außer diesen raffinierten Pani, welche beträchtlich kleiner sind als die Blöcke des Rohschwefels in den Gavite, bringen die Fabriken noch folgende Sorten in den Handel: 1. Rohschwefel, gemahlen, 2. raffinierten Schwefel in femem, gesiebtem Pulver, 3. die sogenannten Schwefelblumen, 4. Stangenschwefel. Eine Stanza di sublimazione, Kammer, in welcher die Verdichtung des Schwefels zu "Blumen" stattfindet, mißt, bei beträchtlicher

Höhe, im Querschnitte 10 m auf 5 m und ist aus Ziegeln gebaut. Die Entleerung der Stanza wird erst nach 7 Tagen vorgenommen; unsere poetischen "Schwefelblumen" kennt der Italiener mehr nur als Zolfo raffinato e sublimato. Was eigentlich durch die Sublimation des bereits raffinierten Schwefels erreicht werden soll, ist nicht einzusehen; ein wesentlicher Unterschied zwischen den Sorten 2 und 3 kann nicht vorhanden sein. Die Sorte 4 wird dargestellt, indem man geschmolzenen raffinierten Schwefel mittels des Schöpflöffels, Bucale, in eine Form gießt, welche in 10 Reihen 50 Rinnen, Cannole, enthält; die Form ist aus bleihaltigem Eisen (?) verfertigt, welches vom Schwefel nicht angegriffen wird.

Äußerst anziehend ist immerhin ein Aufstieg in die unteren Höhenstufen des Ätna, wenn die Besteigung des Gipfels (3312 m) nicht ausführbar ist; die Schneedecke, welche eben noch in mächtiger Breite den Feuerberg schmückte, würde nicht ganz leicht zu durchschreiten sein. Aber Nicolosi, in der Höhe von 691 m, der Ausgangspunkt der Besteigungen, liegt sehr günstig am Fuße der Monti Rossi (948 m), welche einen vortrefflichen Überblick gestatten. In der Lavawüste zwischen Nicolosi und den Monti rossi führt der Weinstock einen erfolgreichen Kampf mit dem düsteren, rauhen Fels, auf welchem anfangs nur wenige Pflanzen zu gedeihen vermögen; selbst die bei Nicolosi noch hochstämmigen Ölbäume bleiben bald zurück. Soweit der Weg durch die wilden Gesteinsmassen gebahnt ist, wird er eingefaßt von Pappeln und der so höchst fremdartigen Genista aetnensis DC, einem schlanken Baume mit ruthenförmigen sehr schmalblätterigen Ästen vom Aussehen der Casuarina. Nur einzelne Pinus (Laricio?) trifft man hier, wie ja überhaupt der noch im Mittelalter bedeutende Waldschmuck der weiten Hänge des Berges heute gar nicht mehr der Rede wert ist. Einen eigenartigen Anblick bieten die vielen Feigenbäume dar, deren Zweige oberhalb Nicolosi, z. B. am Altarello, auffallend weiße Rinde tragen, was auf einer, wie es scheint, hier in hohem Grade begünstigten Wachsbildung beruht. Die verdienstliche Bearbeitung der Pslanzenwelt dieses Gebietes ist von Seiten des Direktors des botanischen Gartens in Catania, F. Tornabene, eben im Gange; die Thalamifloren sind bereits in dessen "Flora Aetnea, seu descriptio plantarum in monte Aetna sponte nascentium", Vol. I, Catinae 1889, erschienen. Dem gleichen Botaniker ist auch eine Flora Sicula (1887) zu verdanken, und eine zweite Flora Sicula erscheint eben in Palermo von Lojacono-Pojero.

Wer das Glück hat, auch nur von den Monti Rossi aus diesen wunderbaren Schauplatz zu überblicken, in welchem die Erdkruste fort-

während auffallendster Veränderung unterliegt, kann die Hingebung verstehen, welche einem verdienten deutschen Forscher die Ausdauer verliehen hat, sein Leben der Lebensbeschreibung des gewaltigen Feuerberges zu widmen.

Mit dem steten Rückblicke auf die entzückenden Hänge des riesigen Berges fährt man durch die reiche Niederung, die Lästrygonischen Gefilde des Altertums, in der Richtung nach Syracus. An dem seichten Busen, der ostwärts durch den hohen Felsrücken geschlossen ist, von welchem die Stadt Augusta verlockend herüber grüßt, treten die Meersalinen an den Bahndamm. Unter großen Dächern aus Canna (Arundo Donax) funkeln im Abendsonnenscheine die Krystallkrusten des von dem verdampften Wasser zurückgelassenen Kochsalzes, in große pyramidale Haufen zusammengekehrt. In der Nähe von Augusta, einer Schöpfung Friedrich's II. (1232), soll noch ein Rest von Zuckerpflanzungen bestehen, auch Baumwolle, gleichfalls eine Erinnerung an die arabische Zeit, fristet bei Augusta, Terranova und Porto Empedocle noch ein bescheidenes Dasein, nachdem die sizilische Faser vor 20 Jahren wieder der amerikanischen "Sea island cotton" weichen mußte, welche nach dem großen Bürgerkriege unverweilt ihre Stelle zurückgewann.

Wäre es möglich, die Gefühle zu schildern, welche durch die Erinnerung an die Geschicke dieser Stadt heraufbeschworen werden, wenn man die heutige Siracusa betritt oder - besser, sie wieder verläßt, um jenen Schicksalsspuren nachzugehen, welche durch die eingehende Sorge bewährter Forscher, wie Cavallari, Holm, Lupus, nach Möglichkeit neu belebt worden sind. Einen überwältigenden, ergreifenden Eindruck machen die Latomien, Steinbrüche, welche aus der sanft ansteigenden Hochfläche der Achradina senkrecht bis zur Tiefe von 40 m in den harten Kalkstein eindringen, so dass die sehr umfangreichen, durch die Gewinnung der Bausteine entstandenen Lücken offen zu Tage treten. Schon die Umrisse der Latomien sind in ihrer planlosen Unregelmäßigkeit von malerischer Wirkung, von zauberhafter Anmut durch die überreiche Manigfaltigkeit und Üppigkeit der hier in so ganz außerordentlicher Weise begünstigten Pflanzenwelt. Gigantische Gewächshäuser, welche des Daches und der Fenster spotten, sind die Latomien, in reizender Eigentümlichkeit einigermaßen ein Ersatz für so unendlich viele Kunstwerke, welche die herrliche Syracusa einst barg.

Lebermoose, Flechten, zierliche Farne, Mesembryanthemum, die manigfaltigsten, schön blühenden, zum guten Teil fremdländischen Kletter-

pflanzen bekleiden die in mehreren der Latomien stets feuchten Felswände. deren oberste Schichten eben noch von den höheren Baumwipfeln erreicht werden. Zu dem Wohlgeruche, der sich geltend macht, tragen nicht wenig auch die Agrumi bei, unter denen die dickschalige fade Limone, Pirotta, auffällt. Sie wird, obschon weder süß, noch sauer schmeckend, verzehrt wie unsere Äpfel, zweckmäßiger aber zu "Citronat" eingemacht. Gemüsegarten des mehrfach merkwürdigsten, schicksalsreichsten dieser verlassenen Steinbrüche, der Latomia de' Cappuccini, wird Ruscus aculeatus gezogen, dessen junge Triebe, schon im Altertum geschätzt, den wohlschmeckenden sizilischen Spargel darstellen, mit mehr Recht jedenfalls als bei uns die Hopfensprossen. Sambucus nigra, an die Heimat erinnernd, steht jetzt, am 7. April, in voller Blüte, ohne Zweifel durch die Ungunst des Jahres sehr verspätet, da für Palermo als mittlere Blütezeit des Holunders der 25. März angegeben wird. Eine Florula der Latomien und ihrer klassischen, seit Jahrhunderten verstummten Umgebung würde merkwürdig genug sein; einer berühmten Pflanze, dem Papyrus des Altertums, ist längst von Parlatore eine eingehende Untersuchung gewidmet worden. Die eigentlichen Standorte des Papyrus liegen jedoch weitab von den Latomien in der Küstenniederung, welche in der Geschichte der mächtigen Stadt oft genug genannt wird.

Auf der Rückfahrt nach Catania fehlt es nicht an Gelegenheit zur Bewunderung der schönen Carruben, Ceratonia Siliqua, deren starres Laubwerk dem sizilischen Sommer besser zu widerstehen vermag als die zarten, jetzt freilich noch grünen Blätter der Mandelbäume. Die meisten Carrubenfrüchte (Johannisbrot, Siliqua dulcis) liefern aber die Umgebungen von Porto Empedocle, dem Hafen von Girgenti, sowie Noto, südlich von Syracus.

Die aufgehende Sonne vergoldet das Schneegewand des Ätna, erhellt das dunkle Vulkangestein und belebt mit Licht und Schatten die unübersehbaren Weinberge, Olivenhaine, die Pflanzungen der Agrumi, Mandeln, die Wiesen und Gärten, welche sich in immer breiteren Gürteln herabsenken zu dem Gestade. Eine der Stationen heißt Carruba, eine weniger leicht zu deutende Mangano, vielleicht auch arabisch? Von der schön geschwungenen Küstenlinie der Bucht von Giardini, auf wundervollem Pfade, angesichts der nordostwärts abfallenden Flanken des Berges und gegenüber des calabrischen Aspromonte, wird Taormina, wenig über 100 m hoch, erreicht. Wie oft ist diese ganz unvergleichliche Ansicht gepriesen worden, — keine Rede, keine Feder kann ihr gerecht

Alles was hier die landschaftliche Schönheit, denkwürdige Geschichte, kunstvolles Menschenwerk, dieses heute freilich meist in Trümmern, vereinigt haben, wird noch weiter verklärt durch die Fülle des frischen Frühjahrsblütenschmuckes. Sogar über die prächtigen, anderswo oft unschönen Disteln, wie z. B. Carduus corymbosus, Carlina lanata, Cynara horrida, Kentrophyllum lanatum, ist der eleganteste Schleier silberweißer Fäden ausgebreitet und unter hochstämmigen Mandelbäumen leuchten aus dem Grase hervor die Anemonen, Iris, Calendula, saftige Cruciferen, Fedia cornucopiae, Linum, Antirrhinum, Umbilicus pendulinus. Scrophularia. Die aromatischen Labiaten sind vertreten durch die zierliche, fein duftende Lavandula dentata L., Thymus vulgaris, die stattliche gelbe Phlomis tuberosa, die Papilionaceen durch Vicia, Lathyrus, Coronilla, im Gestrüpp die starren Halme des Ampelodesmos tenax, die bedenklichen Büsche der Urtica pilulifera, die Stacheln der Smilax aspera und auf den Höhen, über den Ruinen antiker Pracht, glänzt wieder Euphorbia dendroides oder, in tieferen Lagen, die mannshohe Althaea cannabina. Nur Palmen fehlen; selbst von der Chamaerops humilis scheint Taormina gemieden zu werden. Es ist unmöglich, ein der Wirklichkeit angemessenes Bild dieses Reichtums zu entwerfen, will man berücksichtigen, was jede Klippe, die tief eingeschnittenen Schluchten, die Felskuppen, die Grotten, die Weinberge und Olivenhaine vom Meere bis hinauf an die Höhen des alles beherrschenden Berges bieten. Keine 400 m höher erhebt sich jener canarische Feuerberg, welchem Humboldt so nachhaltige Anregung verdankte. Auch hier, am sizilischen Vulkan, drängen sich pflanzengeographische Bilder auf, allerdings sehr bedeutend beeinflusst von der wunderbaren Folge der Menschen, welche im Laufe der Zeiten, zum Teil vor aller Geschichte, Lebensglück oder Herrschaft in diesen gesegneten Ländern suchten und darin mancherlei Nutzpflanzen ansiedelten, wie z. B. die auch hier in größter Üppigkeit wuchernden Opuntien, deren fleischige Stämme die herumlungernden Jungen in Taormina geschickt zum Discuswerfen herzurichten verstehen.

Giardini heißt die nächste Bahnstation und Gärten in ununterbrochener Reihenfolge mag man mit Recht die Küstenlandschaft bis Messina nennen. Kaum wird man in größerer Ausdehnung die Agrumi treffen, unter welchen den Limonen weitaus die größte Bedeutung zukommt. In zweiter Linie folgt die Apfelsine oder süßse Orange (Portogallo oder Arancio dolce), die bittere Orange oder Pomeranze (Arancio amaro, Bigarade der Franzosen) und von weit geringerem Belange die Citronen (Cedro), welche nur zum Einmachen (Citronat) dienen.

Die gleiche Verwendung finden unter den zahlreichen Formen dieser schönen Früchte die Limoncelli und Piretti, deren sehr spärlicher Saft kaum sauer schmeckt. Nur gegenüber, jenseits der Meerenge, in Reggio, wird in großer Menge noch eine andere Abart gezogen, die Bergamotte. Die eingehendste Besprechung haben die Agrumi nunmehr gefunden in dem umfangreichen Werke des Professors und Gartendirektors Penzig in Genua: Studi botanici sugli Agrumi e sulle piante affini, Roma, Annuario de agricoltura, 1887; sehr wertvolle Angaben finden sich auch in der schon genannten Schrift Theobald Fischer's.

In so ungeheurer Zahl wachsen die Limonen, daß ihre Verarbeitung und Versendung eines der wichtigsten Geschäfte Messinas ist. Die schönsten Früchte werden sorgfältig erlesen, einzeln in feines Papier eingewickelt und zu 300 bis 400 sehr geschickt durch Arbeiterinnen in Kisten (Casse) verpackt. So werden sie in alle Welt versendet, heute weniger mehr nach Nordamerika, wo Florida und Californien mit immer größeren Mengen eigener Limonen auf dem Markte erscheinen. Geringere Limonen (scarti) werden mit Salzwasser, Salmaja, in Tonnen verschifft, welche in erstaunlicher Zahl am Hafen zu sehen sind, um nach nordischen Ländern verladen zu werden, wo diese Limonen für die Küche gesucht sind.

Weitaus die größte Zahl der Limonen wird aber auf Öl und Citronensäure verarbeitet. Das ätherische Öl, im deutschen Handel Citronenöl, in Italien Essenza di Limoni, ist in der äußeren Schicht der Frucht in Zellen (Bläschen) enthalten, welche nur angestochen oder aufgerissen zu werden brauchen, um den wohlriechenden Inhalt abzugeben. 12. April war die richtige Zeit der Fabrikation schon vorbei; diese wurde mir aber durch die außerordentliche Gefälligkeit des Hauses Gaetano Alessi fù Giuseppe noch vorgeführt. Das Verfahren zur Gewinnung der Essenza ist der höchst einfache Processo alla spugna. Der Arbeiter schneidet die Limone in Viertel, beseitigt das saure Fruchtfleisch und drückt die Fruchtschale an einen Schwamm, welchen er fest in der rechten Hand hält. Die Ölbehälter platzen und geben den Inhalt an den Schwamm ab, welcher mit der Hand ausgepresst wird, sobald er genug Öl aufgenommen hat. Durch die unvermeidliche Beimischung wässerigen Saftes ist das Öl zunächst trübe, trennt sich aber sehr bald und läfst sich vollkommen klar abgiefsen. In der besten Zeit,

im Oktober und November, geben 3000 Limonen höchstens 1 kg Öl, welches je nach der Sorte der Früchte, je nach der Jahreszeit u. s. w. einige Unterschiede darbietet, die freilich nur dem geübten Kenner wahrnehmbar sind. Die Schwämme gehören zu der Art, welche als mittlere Pferdeschwämme bezeichnet zu werden pflegen; nachdem ein solcher Schwamm ungefähr 10 Tage gedient hat, verliert er seine Brauchbarkeit (spugna consumata), er ist nun spröde und außer Stande, noch länger Öl aufzusaugen.

Der Schwammprozess läst mit Bezug auf die Güte des Öles kaum etwas zu wünschen übrig; auf diese Art gewonnen, bietet es das volle Aroma der Früchte dar. Dass dabei aber ein nicht unerheblicher Teil des Öles verloren geht, ist einleuchtend, und es hat nicht an Versuchen gesehlt, bessere Einrichtungen zu vollständiger Ausnutzung der Limonen einzuführen. Bis jetzt haben derartige Bestrebungen die Macht der Gewohnheit nicht zu brechen vermocht. Die Arbeitskräfte sind billig und die Limonen reisen in so ungeheurer Zahl, dass es keinen Sinn hat, das Öl bis auf den allerletzten Tropsen gewinnen zu wollen, namentlich wenn der Fabrikant zugleich Großgrundbesitzer ist und eigene Limonen verarbeitet, wie es bei dem genannten Hause besonders der Fall ist. Diese Erwägungen machen auch wohl Fälschungen des Limonenöles wenig wahrscheinlich, und doch soll es nicht ganz an betrügerischen Fabrikanten sehlen.

Anders als bei den Limonen liegen die Verhältnisse bei den Bergamotten. Diese meist grün bleibende Frucht, welche in Menge wohl nur bei Reggio, Messina gegenüber, gezogen wird, unterscheidet sich durch regelmäßige Kugelform, ohne die der Limone eigene Zitze. Man ist daher in Reggio von dem Schwammprozesse abgegangen und rollt die Bergamotte über kupferne Stifte, welche kammartig in einem drehbaren hölzernen Cylinder angebracht sind. Diese viel reinlichere Arbeit liefert das Öl weit vollständiger, was sich bei der weniger reichlich zu beschaffenden Bergamotte wohl lohnt. Die längliche, unregelmäßige Form der Limonen eignet sich nicht gut für jenen Cylinder.

Bei den Ölen der Agrumi läßt sich weniger ein Träger des besonderen Geruches unterscheiden als bei so vielen anderen Ölen, welche sich sehr wesentlich verbessern lassen, indem man leichter flüchtige Kohlenwasserstoffe von weniger feinem Geruche abdestilliert,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vergl. weiter meine Pharm. Chemie II, p. 405.

wie bei Kümmelöl, Anisöl u. s. w. Obwohl dieses Verfahren immerhin einigermaßen auch auf die Öle der Agrumi anwendbar ist, behaupten Limonenöl und Bergamottöl doch hauptsächlich in unverändertem Zustande, ohne Destillation dargestellt, ihren Rang. In Messina und Reggio, wo die weitaus größten Mengen dieser Öle, zusammen jährlich weit über 100 000 kg, dargestellt werden, denkt niemand an Destillation. Diese tritt nur da in ihr Recht, wo es sich um kleinere Mengen handelt, wie bei dem Öle der Pomeranzenblüten, dem Neroliöle; unmöglich ließe sich dieses anders als durch Destillation gewinnen.

Das anfangs ausgeschnittene Fruchtfleisch der Limone wie auch die ihres Öles beraubten Bergamotten dienen zur Darstellung von Citronensäure, welche in keiner andern Pflanze reichlicher und reiner vorkommt; die Limone steht in allererster Linie, der Saft der Bergamotte enthält vielleicht  $^{1}/_{4}$  weniger Säure. Das eben genannte Material wird mit Hilfe von korbartigem Geflecht, Sporte di giunco, aus Binsen (Juncus obtusiflorus? J. silvaticus?), ausgeprefst; die gleichen Sporte, in Messina gefertigt, gehen auch zum Pressen der Oliven nach Toscana und der Riviera und sind wohl überall in Italien zu ähnlichen Zwecken verbreitet.

Um 1 Liter Saft zu gewinnen, sind über 30 Limonen erforderlich: der Säuregehalt ist am größten in den vom Dezember bis Februar geernteten Früchten, wo er im äußersten Falle 10 Proz. erreicht.

Der abgeprefste Saft, Agro, wird langsam in einer eisernen Pfanne, Caldaja, welche gegen 6 hl fafst, eingedampft, wobei man die Konzentration vermittelst eines "Citrometers" beurteilt, welcher aus Manchester kommt: dorthin, oder doch nach England, geht der größte Teil des Agro concentrato. Der frische Limonensaft zeigt 70 am Citrometer; der zur Versendung fertige ungefähr 600, was einem spez. Gewichte von 1,233 bis 1,235 entspricht. Größere Posten des Agro concentrato werden aber in Messina und London auf den wirklichen Gehalt an Säure untersucht. Als Regel wird angenommen, daß 1 Imperial Gallon (4,543 Liter) Agro concentrato der Limonen 64 Unzen (1 Unze = 28,349 g) freie Citronensäure enthalte und 1 Gallon Bergamottsaft 48 Unzen; der Handel wird demgemäß auf Grund der Analysen abgeschlossen, da der Fabrikant bisweilen Agro gewinnt, welcher über 65 Unzen gibt. Im Jahre 1888 hatte Messina nahezu  $2^{1}$  Million Kilogr. Agro concentrato verschifft.

Zur Darstellung der Citronensäure aus dem Agro bedarf man Calciumcarbonat und Schwefelsäure; es ist verkehrt, daß Sizilien Agro ausführt und nicht schöne Krystalle von Citronensäure.

Der ungeheure Reichtum der Gegend an Agrumi, besonders an Limonen, läfst sich gut überblicken von dem herrlich gelegenen Friedhofe südlich von Messina, oder im Norden in gleicher Höhe von dem ehemaligen Kloster der Kapuziner; der Aufstieg zu den Cappuccini war eben mit der kraftvollen Wigandia caracasana aus Venezuela in reicher Blüte geschmückt.

Eine Reihe von wechselnden Vegetationsbildern bietet der Küstensaum dar, den man angesichts der hohen Berge Calabriens von Messina bis zu der Nordostspitze der Insel, zum Faro, am Ausgange der Meerenge, verfolgt. Für die öde Düne mit den ärmsten Strandpflanzen entschädigt, besonders vom Leuchtturme aus, der Blick auf die ungemein malerische Burg und Stadt Scilla, die sich noch besser zeigen, wenn der Dampfer das offene Meer gewinnt; nach einigen Stunden grüfst links der Feuerschein des Kraters von Stromboli herüber.

Überreiche Regengüsse verwehrten den Besuch der schon von der See aus so anmutigen Piana di Sorrento, aber ein sonnenheller Morgen in Neapel gestattete die Wanderung nach dem Parke von Capodimonte, dessen Schattengänge und Gehölze am 16. April von den Blüten des Lauro-Cerasus gesäumt und unter den hohen Schirmen der Pinien vom Wohlgeruch der Cyclamen erfüllt waren. Neapel besitzt auch einen botanischen Garten von ganz besonderem Reize. Die begreiflicherweise recht sehenswerte Sammlung von Pflanzen erfreut sich eines ziemlich ungehinderten Daseins, so daß in einem guten Teile des Gartens die frei waltende Natur wieder in ihr Recht getreten ist und die Zucht und Scheere des Gärtners verlacht. Aus dem lichten Arboretum glänzte als liebliche Bekannte Oxalis cernua auf saftigem Wiesengrunde. Unter den Bäumen und blühenden Sträuchern zeigten sich wenige, die in den Gärten von Palermo fehlen; Pittosporum, Photinia serrulata, Justicia Adhatoda, Lauro-Cerasus, hier wie dort, auch Opuntien, Aloë africana, Yucca. In dem unbedeutenden Gewächshause stand Musa in Blüte, auch die schön blauen, wolriechenden Blumen der den Petunien verwandten Brunfelsia australis und Br. latifolia. Eine recht auffallende Erscheinung ist die noch spärlich beblätterte Aegle sepiaria DC. mit geruchlosen Blüten vom Aussehen der Citrusblüten und mächtigen, grünen Stacheln, so daß der Strauch nach Rein in Japan treffliche Hecken bildet. Linné hatte durch die Benennung Citrus trifoliata ausgesprochen, dass er hier die Urform des Citrusblattes annahm. Eine sehr ausführliche Betrachtung widmet Penzig diesem auffallenden Strauche, indem er ihn in seiner großen Monographie der Agrumi zu dem eben erwähnten Zwecke auch für Unteritalien und Mittelitalien empfiehlt. Dazu eignet sich Aegle sepiaria vermutlich besser als die ungeschlachten Opuntien, welche jeder Zucht spotten, aber doch den Vorteil bieten, genießbare Früchte zu liefern. Schon Kämpfer hat übrigens in den Amoenitates 1712 den Dornstrauch unter dem japanischen Namen Karatats gut abgebildet und ausführlich beschrieben; nach Rein heißt er heute noch Karatachi.

Die weiten Höhenzüge und Terrassen, an welche Neapel sich anlehnt, sich aber jetzt anschickt, sie am Vomero, Posilippo u. s. w. mächtig zu überschreiten, strahlen im schönsten Grün und Blütenschmucke: wie verlockend auch Camaldoli, Procida, Ischia, Capri herüberblicken, einer der am mächtigsten anziehenden unter den vielen merkwürdigen Punkten ist und bleibt doch Pompeji. Schon im Museo nazionale in Neapel erfreut man sich an der Zierlichkeit, mit welcher die Künstler jener Zeiten die belebte Natur ihrer Umgebung zu verwerten und durch sinnige Schöpfungen ihrer Laune zu ergänzen verstanden. Ein Gang durch die wiedererweckte Stadt gibt einigermaßen eine Vorstellung von den Leistungen der antiken Maler auch auf diesem Gebiete, welches freilich von der Gegenwart weit vollkommener gepflegt wird. Immerhin hatte man es in Pompeji trefflich verstanden, die gemütlichen Hallen und Höfe der Wohnungen nicht nur mit Hilfe der lebenden Pflanzenwelt, sondern auch mit künstlerischen Nachbildungen zu verschönern. Schouw hat schon 1839 bei seinen pflanzengeographischen Untersuchungen die pompejanischen Wandgemälde als Urkunden benutzt und 40 Jahre später sind durch Orazio Comes (Illustrazione delle piante rappresentate nei dipinti Pompejani, Napoli, 1879, in 40) 70 der auf jenen dargestellten Arten in guter Nachbildung herausgegeben worden. Wenn auch die hieraus zu gewinnende Belehrung nur sehr beschränkt bleiben muß, so ist sie in einzelnen Fällen immerhin von Belang. Agaven, deren mächtige Blütenschäfte vereinzelt sogar jetzt noch, in der zweiten Hälfte des April, als sehr späte Nachzügler aus den Ruinen aufragten, sind so auffallende Erscheinungen, dass zu wetten ist, die Maler des Altertums hätten sich die höchst auffallenden Agaven, wie übrigens auch Aloe, zu eigen gemacht, wenn diese Pflanzen sich ihren Augen dargeboten hätten. Aber nirgends begegnet man in antiken Gemälden einer Darstellung, welche sich auf Agave oder "Aloe" beziehen ließe. Man darf daher wohl hierauf Rücksicht nehmen, um die

Behauptung abzuweisen, daß Agave americana ursprünglich auch schon Europa angehört habe. Niemand wird zu weit gehend etwa auf den Gedanken verfallen, die Bekanntschaft der alten Welt z. B. mit der Kamille deswegen bezweifeln zu wollen, weil sie auf jenen Kunstwerken fehlt; die unscheinbare Matricaria Chamomilla blüht heute, wie gewiß schon vor Jahrtausenden, neben der ungleich hübscheren Bellis annua, in den ausgefahrenen Straßen und in dem verödeten Forum Pompejis so gut wie auf dem Campo santo in Messina, vor S. Peter in Rom und überall sonst in der Halbinsel.

Die eilige Fahrt durch die Campagna felice, Terra di lavoro und das ehemalige Patrimonium Petri nach Rom erweckt das Bedauern, so viele bedeutsame Namen nur eben am Stationshause oder von den nahen Höhen herab aufleuchten zu sehen. Einigermaßen entschädigen die Obstbäume der grünenden Landschaft, deren Blütenmeer fast wetteifert mit der frischen Schneedecke, die sich allzu spät wieder über die höchsten Stufen und Zinnen des Amphitheaters der Appenninen ausgebreitet hat. Noch viel schöner als im März thront Monte Cassino über den fruchtbaren Gefilden, auch die Campagna di Roma entfaltet freigebig ihre wunderbaren, so unendlich viel gefeierten Reize.

Und in Rom selbst ist das älteste Gemäuer von rasch vorübergehender Frühlingsblüte belebt. Die Kaiserhöfe des Palatin müssen sich mit Cistusrosen, Veronica, Saxifraga tridactylites, der formenreichen Draba verna begnügen, wo die Sonnenglut nicht durch Laurus, Eucalyptus, Viburnum, Arbutus, Eriobotrya, Photinia gemildert ist. Feuchte, schattige Grotten, einst Prunkgemächer der Paläste, fehlen der wasserreichen Roma auch hier nicht und begünstigen die muntere Vegetation der Farne und Moose. Um diese in reichster Entfaltung zu bewundern, muß man in Tivoli sich am Ausblicke vom Sibvllentempel aus erfreuen, die Cascatellen (Fälle des Aniene, Anio der Alten) oder namentlich die in höchst malerischer Verwahrlosung trauernde Villa d'Este besuchen. Diese zeigt, was die verschwenderische Gartenkunst in der Mitte des XVI. Jahrhunderts zu leisten im Stande war, allerdings begünstigt durch reizvolle Abwechselung der Bodengestaltung, überreiche Wasserfülle, treffliche Bausteine und vor allem durch das Klima. Was der Gärtner beigesteuert hat, ist eigentlich nicht viel, aber das ernste Grün der unüertroffenen Cypressen, das starre, matte Eichenlaub, die knorrigen Ölbäume, die schlingenden Rosen und Clematis, alles an richtiger Stelle und nur recht naturwüchsig in die Höhe und Breite strebend, ist von herrlicher Wirkung,

welcher man sich mit Entzücken hingeben mag, da die köstliche Einsamkeit nur durch das plätschernde Wasser belebt ist, das nunmehr in Tivoli der Elektricität dienstbar gemacht wird. — Und doch war ja ohne Zweifel die Villa, welche Kaiser Hadrian im II. Jahrhundert unterhalb Tivoli anlegte, von unendlich viel größerer, jetzt nur noch in dürftigen Umrissen kenntlicher Pracht. Einen recht merkwürdigen Gegensatz zu der Villa d'Este bildet die frei am Abhange bei Tivoli gelegene Villa Braschi, wo die heutige Gartenkunst Zierpflanzen der verschiedensten Länder in geschmackvollster Anordnung vereinigt hat.

Frascati ist seiner prächtigen Landsitze halber nicht weniger berühmt. Durch längeren Aufstieg ist die großartige Villa Mondragone zu erreichen, deren Lage und Geschichte Sigmund Münz unlängst reizend geschildert hat in seinen trefflichen Studien u. s. w. "Aus dem modernen Italien". Frankfurt. 1889. Unmittelbar über Frascati erhebt sich angesichts der Stadt Villa Aldobrandini, im XVII. Jahrhundert angelegt durch einen Sprößling einer der Geschichte von Florenz und des Papsttums angehörigen florentinischen Familie, jetzt Eigentum des fürstlichen Hauses Borghese, dessen Besitz zu groß ist, um sich überall guter Pflege zu erfreuen. Diese, freilich sehr ausgedehnte, Villa spricht wenigstens für solchen Verdacht. Von der aussichtsreichen Höhe des Aldobrandinischen Gutes gelangt man noch höher nach den wenigen Resten der alten Burg von Tusculum (676 m), durchwandert und übersieht in der Nähe und weithin in der Ferne eine ganze Anzahl geweihter Stellen, welche von ereignisreichen Jahrhunderten und Jahrtausenden, wie nicht minder von merkwürdigsten Veränderungen der Berge, Thäler und Wasserbecken dieser klassischen Landschaft zu erzählen wüßten. In einzelnen Stücken trägt sie weniger eigentlich südliches Gepräge; die Opuntien haben sich hier nicht angesiedelt, Agaven nur an begünstigten Standorten, das in Sizilien so häufige Teucrium fruticans mit den großen blauen Lippenblumen vermisst man wie die goldene Oxalis cernua. Aber an Blüten ist dennoch kein Mangel; man wandert zwischen hohen Hecken von Viburnum Tinus, Cytisus Laburnum, Laurus nobilis, Prunus Lauro-Cerasus, Ilex, Sambucus nigra. Sarothamnus, Spartium junceum, Cytisus und Genista; Ruscus hypophyllum und Asparagus tenuifolius im Vereine mit Prunus spinosa und Smilax aspera bilden auf der Höhe von Tusculum ein bedrohliches Gestrüppe. Unter den kahlen oder noch mit den verdorrten vorjährigen Blättern besetzten Wipfeln der Quercus Cerris, die mit großen Galläpfeln behangen sind, breiten sich die blauen, violetten oder roten Sterne der Anemone coronaria aus neben den bescheideneren Blüten der A. nemorosa und der Arabis hirsuta und alles Gebüsch und Gehölz wird stellenweise überragt von den feierlichen Schirmen der Pinie. "Haec est Italia Diis sacra", das Motto, das Burckhardt seinem unübertroffenen "Cicerone" mitgegeben, drängt sich beim Genusse dieser Landschaft auf, sei es nun, daß man sie hier bewundert oder in Rom wieder hierher zurückblickt, etwa von Campo Verano bei San Lorenzo fuori le mura, oder von der Höhe des Gianicolo und Sant' Onofrio, wo ein Weg im Entstehen begriffen ist, welcher mit dem Viale dei Colli über Florenz wetteifern wird.

Die römischen und toskanischen Maremmen verleugneten nicht den seit 6 Wochen eingetretenen Fortschritt der Frühlingspflanzen links an der Küste, rechts in dem wechselnden Hügellande; immer und überall ließ sich namentlich Asphodelus fistulosus erkennen, z. B. in erstaunlicher Menge bei Orbetello; sollten dessen Knollen irgend einen Nutzen zu gewähren vermögen, so wären sie hier im Überflusse zu haben.

Nach der sumpfigen, mit ärmlichen Hütten, Capanne, der Hirten besetzten Niederung des Serchio, aus welcher man gerne nach den Monti Pisani hinüberblickt, durcheilt der Zug den Pinienwald von Viareggio, dessen Pinien, wie es scheint, durch den harten Winter von 1879 auf 1880 nicht gelitten haben, wie die einst berühmte Pineta bei Ravenna. Schöner und schöner und reicher gestaltet sich die Landschaft zwischen Küste und Gebirge bis Spezia; von den Höhen leuchten die unerschöpflichen Marmorbrüche, im Thale und an den Berglehnen wechseln reiche Felder, vielmehr Gärten, Olivenhaine, Weinberge, Kastanienwälder mit wohlhabenden Städten und Dörfern. In aller Gemütlichkeit besieht man sich dieses wunderbar liebliche Gemälde ganz unbelästigt auf den entferntesten, höchsten Werken der Festung, welche, den großen Hafenplatz umschließend, mit ihren äußersten Batterien bei Porto Venere den Eingang des Golfes von Spezia schützt.

Nordwärts dringt der Blick in das von der wilden Magra durchströmte Thal, das hier in die Lunigiana mündet, wie die schöne Gegend wohl jetzt noch heißt. Das Thal der Magra aufwärts in das Quellgebiet des nicht weniger schlimmen Taro führt über den Paß der Cisa, 1050 m über Meer, der kürzeste Weg durch den Appennin nach der Emilia, für die Nordländer die bequemste Fahrt nach Rom, wenn einst, in 6 bis 7 Jahren, ein großer Tunnel bei Borgotaro fahrbar sein wird.

Die Bedeutung dieses Passes (Mons Bardonis, Monbardone, Bardengebirge der Chronisten) war schon in früher Zeit gewürdigt worden; Warenzüge, fromme Romfahrer und Heerscharen überschritten im Mittelalter die Cisa, zum Teil freilich nicht genau in der gleichen Richtung wie die jetzige, unter Maria Luise, Herzogin von Parma, um 1820 gebaute Landstraße, welche Parma mit Spezia verbindet. Gegenwärtig geht die Eisenbahn von Spezia bis Pontremoli und dringt von Parma her, den Taro entlang, in das Thal ein bis Chiare—Berceto. Wer heute trotzdem diesen Weg einschlägt, muß zu Wagen oder zu Fuß, wenn nicht reitend, die eisenbahnlose Lücke über den hohen Cisa-Paß ausfüllen.

Das Magrathal bietet das gewöhnliche Bild eines ungebändigten Bergstromes; aus allen Schluchten stürzen die Wasser zusammen, waschen aus, unterwühlen, so daß das Flußbett stellenweise den Thalgrund fast ganz einnimmt. Wie viel die erbarmungslose Entwaldung des Appennin daran Schuld ist, kann man sich denken. Nach der Endstation Pontremoli steigt die Landstraße sehr rasch, und zwar hier allerdings durch Kastanienwälder, welche aber in dieser Jahreszeit, wo ihr schützendes Dach gerade am nützlichsten wäre, noch blattlos dastehen. Immergrünes Nadelholz, das vermutlich vor der Einwanderung der Kastanie ihre Stelle und noch unendlich viel weitere Strecken besetzt hielt, gewährte den Niederschlägen früher mehr Halt. Nur wenige blühende Sträucher waren in den lichten Bergwäldern zu erspähen, wie etwa die lieblich duftende Erica arborea von 2 m Höhe. Aber auch sie blieb in der mehr und mehr winterlichen Landschaft zurück; auf der unwirtlichen Passhöhe lag die Schneedecke noch in geringer Entfernung ostwärts, in der Richtung der hohen Gipfel, welche mit dem Cimone am bolognesischen Reno abbrechen. Die bescheidensten Wiesenkräuter grünten in diesen Alpenwiesen, deren Schmuck aus Ranunculus Ficaria, Primula vulgaris Huds. (P. acaulis Jacq.) und Caltha palustris bestand; anders als 14 Tage früher in Taormina. Aber der Weg über die Cisa verfolgt durchweg die Höhen; die Ingenieure haben keine Windung gescheut, um die Schluchten und Thäler zu umgehen, daher überall die ausgedehntesten Überblicke nach allen Seiten, auf ferne Kuppen und Thalgründe. Und welcher Wechsel der Gesteine von Terra rossa, der mit Recht so genannten Station am Anfange des Magrathales, bis zu den glänzenden Serpentinen und Glimmerschiefern bei dem traurigen Städtchen Berceto, wo die Heerstrafse verlassen wird, um an dem dünn bewaldeten Abhange in das Thal des Taro, zur Station Chiare zu gelangen.

gleiche Anblick wie jenseits im Gebiete der Magra, nur noch, der Nordseite entsprechend, weniger frühlingsmäßig. Das Gerölle des Taro bietet den erwarteten Bestand an Pflanzen, welche aus der Bergregion stammen, wie etwa in den entsprechend ein wenig höheren Thälern der südlichen Alpen. Von Chiare geht die Fahrt anfangs links, dann rechts dem Taro entlang, der, bei Fornovo weit links abbiegend, sein mächtiges Gerölle in weiter, fruchtbarer, wenn auch noch den Überschwemmungen ausgesetzter. Ebene abgesetzt hat. Dort erheben sich wieder, südwestlich von Parma, bei Medesano oder S. Andrea de Taro, die schönen Vorberge des Appennin. In diesem Bezirke liegt Miano (unrichtig Amiano) mit den heute so gut wie aufgegebenen Quellen, welche der mittelalterlichen Pharmacie größtenteils das Oleum Petrae geliefert haben, dessen sich die damalige Medizin oder Veterinärmedizin auch in Mitteleuropa bediente. Es ist wenig gefärbt und unterscheidet sich durch das Fehlen niedrig siedender oder gar bei Lufttemperatur schon gasförmiger Kohlenwasserstoffe von dem pennsylvanischen und kaukasischen Petroleum: von solchen Mengen wie in Amerika oder am Kaspimeer hat man im Thale des Taro nie gehört 1 und zu einer eigentlich industriellen Ausbeutung des Steinöles scheint keine Möglichkeit zu sein, obwohl es sich auch an anderen Stellen im Obermiocen und Pliocen des nördlichen Appennin, z. B. bei Sassuolo (Saxum olei?), unweit Modena, und in der Gegend von Pavia, sogar bei Piacenza zeigt.

Parma erfreut sich schöner öffentlicher Gartenanlagen, hübscher Ausblicke auf Berg und Ebene, aber ungleich mächtiger ist der Eindruck der Kunstwerke, welche die ansprechende Stadt in reicher Fülle birgt. Die Felder der Emilia fesseln das Auge höchstens durch die goldene Ölsaat in dem unabsehbaren Grün, bald aber erheben sich aus dem lombardischen Tieflande die Alpengipfel, in deren Schofse nach einigen weiteren Stunden das Seebecken von Lugano zum Verweilen einladet. Nun gilt es, Abschied zu nehmen von Olea und Laurus, welche an der Felswand von Gandria blühen, denn in Airolo herrscht noch der Winter. Aber auch am See der Waldstätte ist das Frühjahr eingezogen, Wiesen und Wald, rauschende Bäche, trauliche Häuser laden ein zum Vergleiche mit dem Süden.

<sup>1</sup> vergl. Stoppani's Monographie im "Politecnico", 1866.

#### Ladanum und Laudanum.

Ein Beitrag zur Geschichte der Arzeneimittel, von Prof. Th. Husemann in Göttingen.

Die Etymologie der zuerst von Paracelsus und seinen Jüngern für Opiumpräparate gebrauchten und für eine opiumhaltige zusammengesetzte Tinktur als Laudanum liquidum bis in die Gegenwart beibehaltenen und selbst, namentlich in England, volkstümlich gewordenen Bezeichnung Laudanum ist seit Jahrhunderten streitig. Man hat das Laudanum auf der einen Seite als Bezeichnung einer Medizin von hervorragender Heilwirkung aufgefast, indem man den Ausdruck von dem lat. laus. laudare, Lob oder Ruhm, loben oder rühmen, ableitete, und auf der anderen Seite bringt man es in Beziehung zu dem unter dem Namen Ladanum allbekannten, freilich allerdings jetzt aus den Pharmakopöen verschwundenen wohlriechenden Harze verschiedener Cistusarten, das insbesondere durch seine eigentümliche, zwei Jahrtausende auf griechischen Inseln unverändert geübte Gewinnung teils durch Auffangen von der Oberfläche mittels gewisser aus Rinnen gebildeter Apparate, teils durch Auskämmen aus den Bärten und Haaren der die Cistusblätter abnagenden Ziegen allgemeines Interesse gefunden hat.

Die beiden verschiedenen Anschauungen über die Herleitung des Wortes, welche sich im 16. und 17. Jahrhundert gegenüberstanden, bestehen auch heute noch. Der Schimpf, welchen der medizinische Lexikograph Jacob Pancratius Bruno<sup>1</sup> 1682 den Gegnern seiner

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Jacob Pankraz Bruno (Braun), geb. 23, Januar 1629 als Sohn des Altorfer Professors der Philosophie Jacob Bruno, ein Wunderkind, das schon im 10. Jahre die Kollegien der Philosophen hörte, studierte dann in Jena und Padua Medizin, erhielt 1653 in Altorf die Doktorwürde, wurde 1654 ordentlicher Medicus in Nürnberg, 1655 Physikus in Hof, wo er gleichzeitig am Gymnasium die griechische Sprache und Physik docierte, und 1662 Professor der Medizin in Altorf, wo er am 13. Okt. 1709 starb. Er schrieb eine große Menge gelehrter medizinischer Abhandlungen (u. a. De medicamentis ex homine qua vivo qua mortuo desumptis. 1677). Sein Hauptwerk ist aber der Castellus renovatus, h. e. Lexicon medicum amplificatum. Nürnb. 1682 (2. Aufl. Nürnb. 1688 unter dem Titel "Amaltheum Castello-Brunonianum", 3. Aufl. nach Bruno's Tode, aber auf Grundlage seines Manuskripts besorgt 1713), ein Buch, welches von der großen Gelehrsamkeit und Belesenheit des Verfassers eklatantes Zeugnis ablegt. Näheres über Leben und Schriften in Will's Nürnbergischem Gelehrten-Lexikon, Nürnb. 1755, Bd. I, p. 145 bis 147; Biogr. Lex. I, p. 599.

Meinung anheftete, indem er sie einfach für Faseler oder Träumer erklärte ("non minus vero illi hallucinantur, qui cum Ladano confundunt"), hat natürlich die Sache selbst nicht entschieden und keinen der Gegner bekehrt oder auch nur betrübt, da derartige Anzüglichkeiten ja in der damaligen gelehrten Welt nichts außergewöhnliches, sogar etwas alltägliches waren. Er hat es auch nicht verhindern können, daß zweihundert Jahre später der Kampf um das Wort noch einmal in England in den Spalten des "Pharmaceutical Journal" entbrannte, in welchem R. Eagle<sup>1</sup> die Ansicht Bruno's von neuem vertrat, wonach Laudanum eine "medicina laudabilis" bedeutet, und in C. Bell? einen Gegner fand, der die Bezeichnung als Übertragung des Wortes Ladanum auf Opiumpräparate verfocht. Die Frage ist auch hier nicht zum vollen Austrag oder gar zur Überzeugung der einen Partei gekommen, aber es war dies auch nicht möglich, weil beide Gegner einer unseres Erachtens unzulässigen Methode sich bedienten. Sie stützen sich auf Lexikographen oder gehen doch von Angaben aus, die von solchen gemacht worden. Bell citiert eine Stelle aus "Skeat's Etymological Dictionnary", in welcher der alte Ausspruch Kersev's (1715), daß Laudanum eine "vorzügliche Medizin" bedeute, als "absurd" bezeichnet und die Existenz des Wortes Laudanum im Provençalischen vor Paracelsus hervorgehoben wird. Die Autorität von Skeat kann aber nicht in Betracht kommen, da verschiedene andere Lexikographen die entgegengesetzte Ansicht haben, und noch dazu medizinische, wie L. A. Kraus,3 der das Wort sogar als Laudanum ausgesprochen wissen möchte, indem er angibt, daß Laudanum "im Mittelalter" jede "schmerzlindernde", (daher "laudabilis") Medizin bedeute. Es zeigt aber diese Stelle, wie wenig zuverlässig derartige Autoritäten sind, denn von der fraglichen Kraus'schen Angabe ist nicht die Spur wahr. Wo es sich um die alten griechischen und römischen Autoren handelt, da sind die Angaben der Lexika, mögen diese von Philologen oder von philologisch gebildeten Ärzten herrühren, meist

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Eagle, Pharm. Journ. and Transact. 1886, Dec. 18, p. 503. What is laudanum? 1887, Febr. 5, p. 644.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Bell, What is laudanum? Pharm. Journ. and Transact. 1887, Jan. 15, p. 584.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Kritisch-etymologisches med. Lexikon. 1844. Dritte Aufl., p. 558. Über den Autor vergl. Biogr. Lex. III., p. 544.

sehr zuverlässig, aber wenn es sich um das Mittelalter handelt, so sind sie häufig geradezu falsch, überall aber äußerst unvollständig. Die Angabe von Kraus gibt einen Beleg für ersteres. Ein Beleg für zweites wird in dem vorzüglichen mittelalterlich-lateinischen Lexikon von Du Cange und zwar in dessen eben vollendeter neuen Auflage unten gegeben. Medizin und Pharmacie sind stets Stiefkinder der lexikographischen Philologen, die mehr Interesse an Poesie und Philosophie nehmen; die auf erstere bezüglichen Angaben bedürfen deshalb jedesmal einer Revision, und zwar in erster Linie durch Einsichtnahme der angegebenen Quellen, in zweiter Linie durch Aufsuchung neuer. Den ersten Weg ist Eagle gewandelt, der in Littré's und Robin's Dictionnaire de médécine "laudano". also eine dem "laudanum" sehr nahestehende Form, als italienisches Synonym für Ladanum auffand und · den diese Thatsache dann durch das große italienisch-französische Lexikon von Alberti auf den bekannten Kommentar des Matthiolus zu den Werken des Dioskorides hinführte, in welchem allerdings bestätigt wird, dass die Italiener das Ladanum "laudano" oder "odano" nennen. und dass es in den Apotheken unter diesem Namen feil sei. Eagle hat außerdem durch Vergleichung der von Laguna besorgten spanischen Übersetzung des berühmten Kommentars die Existenz der Form "laudano" im Spanischen nicht nachweisen können und gelangt dabei zu der Anschauung, daß die Benennung sich wahrscheinlich nur in den Apotheken Italien's gefunden habe. Da sie nun also nur lokale Bedeutung habe und da außerdem in verschiedenen deutschen Werken. in Bruno's Lexikon und in den Werken von Oswald Croll und Zwelfer, die Ableitung von "laudatus" deutlich ausgesprochen sei, so spricht er sich für letzteres aus. Gewiß würden viele, wenn die Sachlage wirklich so wäre, wie sie Eagle voraussetzt, nämlich daß laudano nur ein italienischer Name für Ladanum und blos in den italienischen Apotheken allein gebräuchlich sei, der Anschauung von Eagle beitreten, dass Paracelsus den Namen aus eigener Invention habe. Auch die Auffindung im Provencalischen ändert darin nichts, denn wenn wir auch wissen, dass Paracelsus ein "Landfahrer" gewesen, wie er solches ja selbst von einem guten Arzte fordert, so wäre doch nicht erwiesen und selbst schwerlich anzunehmen, dass er auf seinen Reisen Provençalisch gelernt oder daß er in provençalischen oder italienischen Apotheken den Namen "laudano" sich angeeignet habe. Man gelangt indessen, wenn man sich nicht an die eine, allerdings wichtige, Quelle

hält und vor der Zeit des Paracelsus erschienene Schriften zu Rate zieht, zu einem völlig entgegengesetzten Resultate in Bezug auf die "lokale" Anwendung des Wortes Laudanum. Ich habe bei der großen Wichtigkeit, welche das Laudanum in seiner gegenwärtigen Bedeutung besitzt, sowohl die Geschichte desselben als diejenige des Harzes, mit dem es eine so überaus ähnliche Benennung hat, von ihren Anfängen bis zur Gegenwart in allen ihren Einzelheiten verfolgt und glaube, daß das Studium mich zu Ergebnissen geleitet hat, welche eine definitive Entscheidung der etymologischen Streitfrage ermöglichen. Der in erster Reihe sich dabei ergebende Hauptsatz ist der, daß Laudanum eine im Mittelalter und zu der Zeit des Paracelsus höchst gebräuchliche Nebenform für Ladanum war, die in gewissen Schriftstellern ganz ausschliefslich angewendet wird, aber sich keineswegs auf Italien oder jene Gegenden, in denen "laudano" für "ladano" gebräuchlich war, ja nicht einmal auf die Schriften in lateinischer Sprache, die ja für gelehrte Arbeiten damals fast ausschliefslich gebraucht wurde, beschränkte. Das Cistusharz tritt in der griechischen Litteratur gleich von Anbeginn unter zwei durch dialektische Verschiedenheiten zu erklärenden Namen, nämlich als Ladanon (λάδαγον) und als Ledanon (λήδανον), auf. Die letztere Form kommt dem ionischen Dialekte zu und erscheint so in dem darin geschriebenen großen Geschichtswerke, welches Herodot im Jahre 444 bei den olympischen Spielen in den Panathenäen vorlas, als Hauptform für ein von Ziegenbärten abgekämmtes, zu Räucherwerken dienendes Harz Arabiens, welches, wie Herodot sagt, "die Araber Ladanon nennen".1 Beide Formen hat auch Plinius 2 in seiner Naturgeschichte; doch ist ladanum Hauptform. Die griechische Form findet sich auch bei Rufus von Ephesos, einem zur Zeit Trajan's lebenden Arzte, in einem von Galen<sup>3</sup> erhaltenen Bruchstücke seines in Hexametern verfasten Gedichtes über die Kräuter, wo es heißt:

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Herodoti Musae, III, 312. Auf diese Stelle bezieht sich auch Eustathius, Scholia Homeri (Basil 1559) 438, 2, wo beide Formen angegeben werden.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Plinii Hist. nat. XII, c. 17.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Galeni de medicam. comp. rec. loca I, Ed. Kühn XII, p. 425. Über R. v. E. vergl. Biogr. Lex. V, p. 118.

"Auch ein Ledanon kannst im Land der Erember¹ du finden, Rings um der Ziegen Kinn, denn mächtig lockt es die Ziege, Abzunagen die Spitzen des Laubs vom blühenden Cistus, Und dann haftet das Fett der Blätter wie Salbe dem Tiere Am rauhbärtigen Kinn und sonst am haarigen Fell an. Wertvoll zwar für Kranke ist Ledanon nicht, doch entströmt ihm Mächtiger Duft, und man braucht's als Zusatz trefflicher Mittel, Wie sie so viele erzeuget das ebene Land der Erember."

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Die griechischen Ärzte haben außer dem medizinisch wichtigen Ladanum von den griechischen Inseln, besonders Cypern, noch verschiedene andere Sorten, unter denen das arabische das am frühesten bekannte war. Der Name Erember, der von Rufus gebraucht ist, bezeichnet nach Strabo die Araber im allgemeinen oder die troglodytischen Araber (vergl. Ed. Xylander, 1571, p. 1, 38). Plinius (Hist, nat. XII, p. 17) gibt an, dass sich das arabische Ladanon, dem aber spätere Autoren einen anderen Namen (die Handschriften geben strobon", andere auch stobolon) gäben, nur bei den Nabatäern an der Grenze von Syrien fände. Von Plinius wird dann auch noch persisches Ladanon (aus Carmanien) und libvsches erwähnt, indem die Ptolemäer die Pflanze über Ägypten hinaus verbreitet hätten. Auch Dioskorides (Mat. med. I, p. 128) erwähnt libysches Ladanon, Alle diese gelten als schlechtere Sorten. Plinius gedenkt auch der Ansicht einzelner nicht namhaft gemachter Autoren, dass auch der Weihrauchbaum Ladanum erzeuge. Wahrscheinlich handelt es sich aber sowohl bezüglich des lybischen als des arabischen Ladanum um Harze, welche nicht mit dem griechischen Ladanum zusammenfallen. Es sind indes keine Anhaltspunkte für Vermutungen gegeben, auf welches Harz diese zu beziehen seien. Jedenfalls sind diese Ladana später völlig aus dem Handel verschwunden. Auffallend ist, dass in den arabischen medizinischen Schriften von einem Ladanum arabischen Ursprungs nirgendwo die Rede ist. Allerdings erwähnt Antonius Musa Brassavola (Examen omnium simpl., Lugd. 1546, p. 122), dass in Venedig ein nicht grünliches und nicht leicht weich werdendes Ladanum verkauft werde, ohne indes über die Provenienz sich zu äußern. Wenn im 17. Jahrhundert Jo. Schroeder in seinem Thesaurus pharmacologicus (4. Aufl., Ulm 1655, p. 388) sagt, man solle arabisches und libysches vermeiden, so ist das kein Beweis dafür, daß damals noch solche Ladana existierten; denn diese Angabe rührt von Plinius und Dioskorides her und ist von deren Zeit an mit den dort aufgestellten Kriterien für ein gutes Ladanum durch die Litteratur des Mittelalters hindurch in die pharmakologischen Schriften der Neuzeit verschleppt worden. Dass das von Strabo erwähnte wohlriechendste Räucherwerk der Sabäer λαρίμνιον dem arabischen ladanum entspricht, ist mindestens nicht erwiesen.

Alle übrigen griechischen und römischen Ärzte bis in das Mittelalter hinein gebrauchen nur die Form Ladanum. Man findet diese bei Dioskorides, 1 Celsus, 2 der dem Ladanon ein besonderes Kapitel widmet, bei Galen und in dem dem Galen zugeschriebenen Buche de succedaneis, 3 in der 2. Hälfte des 4. Jahrhunderts bei Oribasius, 4 im 6. Jahrhundert bei Aëtius von Amida 5 und Alexander von Tralles, 6 im 7. Jahrhundert bei Paulus von Aegina, 7 im 13. Jahrhundert bei Johannes Actuarius und Nikolaus Myrepsos, 9 demjenigen Schriftsteller, der das Ladanum als Bestand-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Mat. med. I. c. 128 (Ed. Sprengel I, p. 120).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> De re medica. I. V. c. 12. (Coll. Stephan. 84 f.)

³ Galen widmet den Wirkungen des Ladanum ein besonderes Kapitel in der Schrift de simplicium medicamentorum facultate, VII, c. 28. (Ed. Kühn, XII, p. 28.) Als Bestandteil zusammengesetzter Arzeneien findet sich L. in den Werken de compos. sec. loca I. und de comp. med. per genera II, c. 35. IV, c. 6. (Ed. Kühn XII, p. 421. XIII, p. 529, 708.) Bezüglich des Lib. de succedaneis s. die Kühn'sche Ausg. des Galen, XIX. p. 730, 741. Das Buch handelt von den später als Quidproquo bezeichneten Vertauschungsmitteln, wonach Ladanum von Sampsychon (Majorana) vertreten werden kann und selbst ein Surrogat für Propolis und Baccae Cedriae abgibt.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Ueber Oribasius, den Leibarzt des Kaisers Julian, vergl. Biogr. Lex. VII, p. 112. Die Stellen, aus Galen und Dioskorides excerpiert, teils in den Collect. med. (Collect. Stephaniana 499h). teils in Synopsis II, 2. 26, 56. (Coll. Steph. 19c, 22a, 25a.)

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Ueber Aëtius von Amida vergl. Biogr. Lex. I, p. 64; Stellen in Tetrabibl. Serm. I. Cisthos s. Ladanon; Serm. II. c. 55, 57; Serm. IV. c. 38. (Coll. Steph. 38h, 278b, 299k, 707c.)

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Lib. I. c. 2. Vergl. über Alexander von Tralles Biogr. Lex. I, p. 100.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Coll. Stephan, 629a. Vergl. über Paulus von Aegina Biogr. Lex. IV, p. 512.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Jo. Actuarii de medicamentorum compositione. Paris 1539. 151a, b, 174b. Die für die Pharmakologie nicht unwichtige Schrift, bisher nur in lat. Uebersetzung des J. Ruellius erschienen, wird in dem Biogr. Lex. I, p. 51 nicht erwähnt.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Ebenfalls nur in lat. Übersetzung gedruckt, deren beste von L. Fuchs 1549 zu Basel veröffentlicht wurde. Das Ladanum wird bei Myrepsos als Bestandteil von 9 Pflastermassen (Vorschr. 8, 13, 27, 93, 94, 95, 96, 100, 179), von 4 Räuchermassen (Vorschr. 1, 3, 7, 14), in einer Schmiere gegen Alopecie (Vorschr. 85, p. 501 der Fuchs schen Ausgabe) und in der Confectio moschata (Vorschr. Antid. 423, p. 125) angeführt.

teil zusammengesetzter Medizinen am allerhäufigsten erwähnt, endlich im 11. Jahrhundert in dem lateinisch geschriebenen Werke des Constantinus Afer.<sup>1</sup>

Erst nach dem Jahre 1000 treten wieder Nebenformen auf, und zwar zuerst eine solche mit eingeschobenem u und eine mit Einschiebung eines P-Lautes, und zwar anfangs p, später b. Landanum findet sich in dem Kommentar des Magisters Bernardus Provincialis, dessen Zeitalter nicht bestimmt ist, jedoch bestimmt nicht vor die Mitte des 12. Jahrhunderts fällt, 2 zu den Tafeln des Magister Salernus. Die Form ist nicht etwa ein Druckfehler, denn auch in den Tabulae Salerni steht "lapdanum".3 Die Form stammt also aus Salerno, hat sich dort aber, wie weiter unten gezeigt wird, nicht gehalten. Dagegen kommt sie noch vor in dem der letzten Zeit des Mittelalters angehörigen Antidotum Nicolai Praepositi (nicht zu verwechseln mit dem Antidotarium des Nicolaus Salernitanus), das französischen Ursprungs ist und von Bergman dem Nicolas von Prevost zugeschrieben wird. Bemerkenswert ist es, dass hier in dem ersten auf die Drogen bezüglichen Teile sich zweimal Lapdanum 4 findet, während in den Arzeneiformeln die Form Laudanum wiederholt gebraucht wird. Labdanum findet sich in dem bekannten mittelalterlichen Vokabularium französischen Ursprungs, welches den Namen Alphita<sup>5</sup> trägt und den Buchstaben L beginnt: "Labdanum, dicitur nasci de rore celesti et manna similiter, sed ex diversis arboribus supra quas cadit, ros recipit hanc vel illam qualitatem." In Frankreich wurde übrigens auch noch die alte griechische Schreibweise in mittelalterlichen Schriften gebraucht. Wahrscheinlich ist dieselbe aus

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Constantini Afri de omni morborum cognit. Lib. u. de gradibus quos vocant simplicium liber, in der Gesamtausgabe von Petri (Basil. 1539). p. 2, 3, 347. Über den Autor und seine sonstigen Schriften vergl. De Renzi, Collectio Salernitana I, p. 165. Biogr. Lex. II, p. 68.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Der fragliche Kommentar zu den Tafeln des Magister Salernus findet sich Coll. Salern. V, p. 269 ff. Lapdanum steht p. 298, 32. Über Bernardo Provinciale vergl. De Renzi, a. a. O. V, p. 329.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Coll. Salern. V, p. 238. Magister Salernus starb 1167.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Dispensarium Magistri Nicolai Praepositi. Lugd. 1538, Bl. 10, Col. 4.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Coll. Salern. V, p. 238. Vergl. in Bezug auf die Alphita De Renzia. a. O, p. 271; Flückiger, Pharmakogn. (1883), p. 986. Haeser, Gesch. der Med. I. (1875) p. 648.

dem lateinischen Buche eines Franzosen in ein bekanntes deutsches naturhistorisches Werk gelangt, das berühmte Buch von Konrad von Megenberg<sup>1</sup> († 1374), der für das ausländische Produkt einen deutschen Namen vorschlägt und es als Himmelstau (Himeltrör) bezeichnet wissen will, gestützt auf dieselbe Idee von der Natur des Ladanum, welche die Alphita enthält, und in Analogie zu dem ebenfalls von ihm beschriebenen Honigtau, der aber aus niedrigeren Regionen komme als der Himmelstau oder die noch höhere Abstammung darbietende Manna. Es ist zu bedauern, daß das lateinische Original, nach welchem das Megenberg'sche Werk bearbeitet wurde, das Buch de rerum natura von Thomas von Cantimpré (Thomas Cantimpratensis, geb. 1201, † 1270), bisher nicht gedruckt ist, da wir dadurch außer Stande sind, zu ermitteln, ob auch Thomas die Form ladanum verwendet. In Deutschland ist die Form Labdanum am bekanntesten durch die Augsburger Pharmakopöe geworden, welche nur in der ersten Auflage (1564) Ladanum, später (1574-1597) in allen ladanumhaltigen Vorschriften die Nebenform labdanum konstant, in späteren (1622) vereinzelt (neben laudanum) gebraucht, während sowohl das Dispensarium des Cordus (Nürnberger Pharmakopöe) als das Dispensarium Coloniense von 1565 nur die klassische Form ladanum haben.

Daß Laudanum im Mittelalter als Nebenform von Ladanum erscheint, das kann man auch aus dem berühmten Du Cange'schen Lexikon des mittelalterlichen und späteren Lateins ersehen. In Bd. V, p. 406, findet sich aus einem Pariser veterinärärztlichen Manuskripte des 14. Jahrhanderts ein Rezept bruchstückweise mitgeteilt, in welchem Laudanum ganz unzweifelhaft für Ladanum steht: Rec. policariae bedellii, mirrae, laudani. Das ist die einzige dem Lexikographen bekannt gewordene Stelle, noch dazu nicht aus einer Druckschrift, sondern aus einer Handschrift genommen. Wenn ich mich oben über die stiefmütterliche Behandlung der Medizin und Pharmacie in lexikalischen Werken ausgesprochen habe, wird man meine Klagen verstehen, wenn ich gegenüber diesem einen handschriftlichen Laudanum mich bereit

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ausgabe von Pfeiffer, 1861, p. 88. Die Theorie, daß das Ladanum von außen komme, findet sich bereits bei Dioskorides, doch ist nicht dieser, sondern Matthaeus Platearius Circa instans, wie eine Vergleichung des Inhaltes des ganzen Kapitels darthut, die Quelle. Vergl. über Megenberg, Pfeiffer in der oben citierten Ausgabe.

erkläre, aus der gedruckten medizinischen und pharmaceutischen Litteratur von 1000—1650 mehr als 150 Stellen beizubringen, in denen Laudanum die Form ladanum ersetzt. Ich nehme heute davon Abstand, indem ich nur beiläufig solche Stellen citiere, welche für die Geschichte des Wortes oder des Mittels ein besonderes Interesse darbieten und für die vorliegende Streitfrage Wichtigkeit besitzen.

Die Einführung der Form laudanum geht von Unteritalien, von der Schule zu Salerno aus. Das älteste Werk, in welchem ich demselben begegnet bin, ist das von Johannes Platearius (Giovani a Platea) verfaßte medizinische Lehrbuch Practica brevis,¹ dessen Abfassung in die Mitte des 11. Jahrhunderts fällt. Dort findet sich in dem Abschnitt über den Katarrh ein "fomentum ex laudano et cinere paleae hordei", ein "stuellum² ex laudano" zur Einschiebung in die Nase und eine Räucherung, die in folgender Weise bereitet werden soll: "laudanum, olibanum, storax in aqua pluviali bulliat."

Dann kommt Laudanum vor in dem berühmten Antidotarium parvum des Nicolaus, das ungefähr auf das Jahr 1100 zu setzen ist, und zwar als Bestandteil einer außerordentlich geschätzten und kostbaren Konfektion, der Alipta muscatas. moschata, in welche

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Über Giovanni a Platea vergl. De Renzi, Coll. Salern. II. 520, wo sich Notizen über die verschiedenen Platearier, die "Asklepiadenfamilie" von Salerno, finden. Diese Practica brevis ist abgedruckt in der Lyoner Ausgabe des Serapion von 1525, wo die citierten Stellen sich f. 116 b. finden. Dieselben sind ausserdem noch einmal in einem "Tractatus de aegritudinum curatione" vorhanden, welche De Renzi aus einer Breslauer Handschrift des letzten Drittels des 12. Jahrhunderts veröffentlicht hat und in welchem das ganze Kapitel aus dem älteren Platearius mit der Schreibweise "laudanum" übernommen ist, vergl. Coll. Salern. III. 109.

 $<sup>^2\,</sup>$ s tuellum mittellat. für Wieke. Das Wort ist noch im Italienischen gebräuchlich.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Über Nicolaus von Salerno, von manchen auch Nicolaus Praepositus genannt, in der ältesten Ausgabe als Nicolo Falcutio bezeichnet, vergl. De Renzi, Coll. Salern. I. 217, Biogr. Lex. IV, p. 368.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Alipta ist seiner Bedeutung nach nicht ganz klar. Es heißt bei Nicolaus wörtlich: Confectio alipte muscate. alipta i. mixtura vz pueris patientibus asma. Saladin von Ascolo hat daraus noch alipte als Asthmamixtur (alipta est mixtura contra asma) definiert, indem er die Abkürzung "vz", welche zweifelsohne "valet" bedeutet (wie

aufser dem Ladanum noch Storax Calamita, Storax rubea, Moschus, Ambra, Kamfer und Rosenwasser eingingen und welche nicht allein das ganze Mittelalter hindurch als Räucherungsmittel und als Ingrediens für andere Medizinen in hohem Grade geschätzt war, sondern auch in die drei deutschen Pharmakopöen des 16. Jahrhunderts gelangte. In dem Artikel Alipte kommt das Wort laudanum zweimal, einmal mit dem Zusatze "purissimum", vor.

Noch häufiger haben wir dasselbe in einem dem Ladanum gewidmeten besonderen Kapitel in dem gewöhnlich als Circa instans

dz debet), übersieht. Offenbar hat ein Punkt hinter mixtura zu stehen. Matthaeus Sylvaticus definiert daher ganz richtig alipta = mixtura. Myrepsos hat dieselbe Mischung als Confectio moschata. In Valerius Cordus Dispensarium (Antwerp. Ausg. 1580, p.281) steht Alypta (vielleicht Druckfehler). Mit άλείσω, salben, und den Aliptae, d. h. den Salbenmeistern bei den Kampfspielen der Griechen und Römer, mit den άλιπζ, emplastra des Celsus (Lib. V. c. 19), d. h. Pflaster, welche kein Fett enthalten, könnten Beziehungen vermutet werden, insofern derartige für besonders kräftigend gehaltene teure und stark riechende Mischungen wie die Alipta muscata wohl auch einmal gelegentlich als Ingrediens zu Salben dienten und die Möglichkeit vorliegt, daß die Bezeichnung άλιπῆ, von den Pflastern auf Mixturen überhaupt übertragen wäre. Bei der Korruption der griechischen Benennungen, deren die Salernitaner sich schuldig machten, wäre das Eintreten des tin alipos nicht zu verwundern. Es gibt aber nur eine "Alipta" in der ganzen Reihe der mittelalterlichen Arzeneimischungen. Anutius Foësius (Pharmacop. Basil. 1561) bringt das Wort offenbar mit άλείφω in Zusammenhang ("alipta forte quod in unguenta et emplastra ad gratiam conciliandam veniat"). Die Alipta war zur Zeit des Nicolaus das vornehmste Parfüm, das den angenehmsten Rauch gab ("fit inde optimum fumigium; est odoriferum quo utuntur apostolici et imperatores in capellis suis"). Es diente als Zusatz zu den kostbarsten Latwergen und Medizinen, z. B. der als Rivalin des Theriak gegen Pestilenz Jahrhunderte hindurch wert gehaltenen, aus 65 bis 68 Ingredienzien komponierten Aurea Alexandrina, welche in späteren Vorschriften, nicht bei Nicolaus, noch einen besonderen Zusatz von Laudanum erhielt. Die Vorschrift zur Alipte moscata ist bis in das 17. Jahrhundert annähernd dieselbe geblieben. Nach den Angaben im Antidotarium parvum (abgedruckt mit den Glossen des Platearius in der Ausgabe des Mesuë jun. von 1531, Fol. 279a) sind die beiden Storax und das Ladanum in einer mit feinem Tuche bedeckten Schale in den Hundstagen an der Sonne zu erweichen und in einem ebenfalls an der Sonne erwärmten kupfernen Mörser mit einem warmen eisernen Pistill zusammenzurühren, bis die Masse schwarz geworden ist, dann das gepulverte Aloëholz einbezeichneten Werke des Matthäus Platearius 1 über einfache Arzeneimittel. Die Zeit der Abfassung dieses Buches fällt zwischen 1130 und 1160. Hier haben wir das Wort siebenmal, einmal ebenfalls mit dem Zusatze "purum". Bemerkenswert sind: "Contra relaxationes dentium laudanum et mastix confricentur et inter dentes et gingivas intus et extra ponatur" und "Contra dolorem stomachi ex frigida causa et ad digestionem confortandum dentur quinque pilulae ex laudano et fiat

zuverleiben, dann der Camphor und Moschus in Rosenwasser verrieben zuzufügen und die Masse auf einer mit Rosenwasser befeuchteten Marmorplatte zu dünnen Pastillen auszurollen, die mit Rosenwasser besprengt werden. Die in der Vorschrift erwähnte "Storax rubea" ist offenbar nicht als Cortex Thymiamatis, sondern ihrer Behandlung nach als schmelzbares Harz aufzufassen. Nach dem ohne Zweifel aus dem 12. Jahrhundert stammenden Commentar des Bernardo Provenzale (Bernardus Provincialis) über die Tabulae Salerni ist Storax rubea eine schlechtere Sorte Storax ("tria enim sunt genera storacis; est storax calamita quae melior est, et rubea quae est minus bona et est storax liquida quae adhuc est minus bona", De Renzi, Coll. Salern. V. 302). Später nahm man Benzoë an dessen Stelle (Dispensarium Coloniense. 1565). In Flos sanitatis der Salernitaner Schule (De Renzi, Coll. Sal. I. 473) heißt es über Alipta:

"Exstirpans asma fragrans succurrit Alipta Rigidis asmaticis, pueris lactique vomendo Convenit, et stricto thoraci fumus aliptae Ipsius antidota substantia cara sub intrat."

Der Preis der Alipta moschata war ein sehr hoher. Nach der Augsburger Arzeneitaxe von 1722 kostete die Drachme 8 Kreuzer, dagegen die Unze Theriak nur 8, die Unze Aurea Alexandrina trotz des dazu verwendeten Goldes und Silbers 24 Kreuzer. Das Ladanum war unter den teuren Ingredienzien der Alipta moschata freilich die am wenigsten teure Substanz; es rangierte mit Styrax liquida und Laudanum in derjenigen Abteilung der Harze, von denen die halbe Unze 2 Kreuzer kostete, während Galbanum und Myrrha optima das Dreifache, Asa foetida, Bdellium, Mastix das Vier-, Storax calamita und Camphor das Fünf-, Benzoë und Drachenblut das Sechs-, Aloë socotorina das Achtfache kostete. Dagegen war der Taxpreis von Moschus 4 und von Ambra 5—10 Kreuzer für den Gran. Es gelten bezüglich des Ladanum die Preise wahrscheinlich für die Handelsware, die im 15. Jahrhundert und wahrscheinlich auch im Anfange des 17. stets von äußerst unreiner Beschaffenheit war.

<sup>1</sup> Vergl. Coll. Salern. I. 228. Die Stellen finden sich in der Lyoner Ausg. v. 1538 (hinter Nicol. Praepositus) Fol. 84 col. 2, Fol. 279 col. 3. Matheo a Platea war der Sohn des erwähnten Giovanni.

emplastrum ex laudano cera addito pulvere costi et stomacho superponatur. Auch in den Glossen, welche Platearius zu dem Antidotum Nicolai schrieb, kommt das Wort laudanum viermal vor.

Es sind somit die bedeutendsten Meister der Salernitaner Schule, welche sich in ihren Schriften der fraglichen Nebenform bedienen. Ihnen folgen dann spätere Salernitaner, in deren Schriften, soweit sie von De Renzi herausgegeben wurden, laudanum häufig genug nachzuweisen ist. So erscheint das Wort in dem oben¹ erwähnten .. Tractatus de aegritudinem curatione", wo das Mittel als haarwuchsbefördernd erwähnt wird (,,ut pili nascentur et multo longiores fiant, accipe apes, laudanum et muscas et bulle in oleo facto de vitellis ovorom") und in den Tabulae Magistri Petri Maranchi,2 die dem Ende des 13. Jahrhunderts anzugehören scheinen. Jedenfalls ist bei der Salernitaner Schule das laudanum überwiegend. Nur in einem einzigen Buche, das aber vielleicht in sehr frühe Zeiten fällt und die Form der Trotula entlehnt hat oder wo, da es in Hexametern geschrieben ist, die Rücksicht auf das Metrum die Form laudanum bezw. laudaninum verbot, ist lädänum vorhanden, in dem von De Renzi nach einem Pariser Codex herausgegebenen Gedichte de secretis mulierum.3

Es sind aber nicht nur Salernitaner Ärzte, bei denen Laudanum gebräuchlich ist. Man findet dieses in den lateinischen Übersetzungen aller hervorragenden arabischen medizinischen Schriftsteller. Bei demjenigen Autor, der insofern vorzugsweise in Betracht kommt, als er nicht bloß, wie die meisten Araber, den Dioskoridos und Galen abschreibt, bei dem Verfasser des Grabadin medicaminum compositorum, des

Yergl, Bemerkung zu Joannes Platearius. Die Stelle s. Coll. Salern, II, 129.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Coll. Salern, IV, 560.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Coll. Salern. V. 31. Lib. I. c. 16. v. 201. "Oleo roseove resolvas Aut viole ladanum, facit inspissare capillos Ac tritum nasci. — — — —

<sup>— — — —</sup> Oleum quoque sic ladaninum, Quodsi conteritur, oleo nimiumque coquatur, Dicitur hoc oleum ladaninum pluribus aptum. Comburantur apes cum cortice castanearum, Avellanarum, gallarum pondus ad equum; Iterum pulvis oleo ladani societur.

Liber de consolatione simplicium und des Liber de appropriatis, ist es freilich zweifelhaft, ob er wirklich zu den Arabern gehört oder ob das Buch nicht im 11. oder 12. Jahrhundert von abendländischen Ärzten auf seinen Namen zusammengeschrieben ist. Es ist dies Mesuë der Jüngere,1 von dessen Schriften in arabischem Texte überhaupt nichts existiert, in dessen lateinischer Bearbeitung wir aber wiederholt auf "laudanum" stoßen. Im Grabadin findet es sich in zwei Vorschriften für kologuintenhaltige Pillen, Pilulae alandahal Hermetis. die er als bewährt (experte) und hervorragend (sublimes) bei altem Kopfschmerz (soda antiqua), schwerer Migräne und Gelenkleiden bezeichnet, und Pilulae alahandal experte ad egritudines cerebri et nervorum phlegmaticas et juncturarum.2 und in Rezepten zu Magenpflastern, und zwar zu den berühmten Emplastra diaphoenicum 3 oder, wie sie bei Mesuë heißen, "diafinicon", welche mehrere Jahrhunderte viel in Gebrauch waren und im 15. Jahrhundert sowohl in die Augsburger als in die Kölner Pharmakopöe übergingen. In Liber de appropriatis finden wir es in dem Abschnitt über Haarkrankheiten nicht weniger als fünfmal.4 Hier bezieht 'sich Mesuë verschiedentlich auf ältere arabische Autoren, in deren lateinischen Übersetzungen das Arzeneimittel überall als laudanum vorkommt. So in denen des Rhazes (Mahomet filius Zachariae), der es in Salben zur Beförderung des Haarwuchses und zum Schwärzen der Haare benutzt. in denen des Avicenna, der in dem konfusen Kapitel de cusu Cistus. Ladanum und Cissus (Hedera) zusammenwirft, und in denen des Serapio jun., der die naturhistorischen Angaben des Dioskorides und

<sup>1</sup> Vergl. in Bezug auf Mesuë jun. Biogr. Lex. I, p. 179.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Diese Pillen waren nach dem Kommentar des Mondino de Liuccii (Mondinus de Leutiis), des berühmten Bologneser Anatomen († 1327), gegen 1300 völlig ungebräuchlich. Sie finden sich dagegen bei Nicolaus Praepositus wieder. Der Name alandahal bedarf keiner Erklärung, da die Trochisci Alhandal, die darin vorkommen, bis in die neueste Zeit offizinell blieben. (al Artikel, handal, Koloquinte.) Vergl. Ausg. v. 1538, Fol. 84a col. 2, 85b col. I.

<sup>3</sup> διὰ φανίκων, aus Datteln bereitet, neben denen übrigens auch noch Zwiebäcke in dem fraglichen Pflaster waren. Das eine Pflaster heißt bei Mesuë Emplastrum diaphoenicum Alexandrini. Noch in der Pharm. Augsb. von 1622 finden sich beide als Empl. diaphoenicum calidum et frigidum.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Mesuë opp. (1538) Fol. 99a col. 1, 56, 70, col. 2, 40. 69, b col. 1 v. 5.

die medizinischen des Galen einfach übersetzt. Diese Übersetzungen sind diejenigen, welche Gerardus von Cremona (1114-1187) auf Befehl des Kaisers Friedrich Barbarossa anfertigte, und beweisen, da Gerardus 2 nicht der Salernitaner Schule angehörte, daß auch außerhalb Salerno's im Mittelalter die Form laudanum gebräuchlich war. In der That haben wir dieselbe auch bei den vorzüglichsten medizinischen und pharmaceutischen Schriftstellern Italiens, z. B. in dem Compendium pro aromatariis des Saladin von Ascolo,3 in dem Tractatus quid pro quo des als Begründer der scholastischen Medizin bekannten Professors der Hochschulen von Bologna und Padua Gentile de Fuligno 4 u. a. Matthaeus Sylvaticus († 1342) erklärt sogar Ladanum durch die Vulgärform laudanum, 5 welche er im Kapitel Cissus in seinen Mitteilungen aus Arabien und Griechenland konstant anwendet. Noch bis ins 16. Jahrhundert hinein findet sich das Laudanum in den lateinischen Schriften italienischer Ärzte; Brassavola hat es z. B. noch in der Vorschrift zum Emplastrum diaphoenicum, 6

Die große Verbreitung, welche die Schriften der Salernitaner Ärzte in ganz Europa hatten, macht es erklärlich, daß ihre Be-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Über Rhazes vergl. Biogr. Lex. I, p. 168. Das fragliche Kapitel des Avicenna, De Cusu (Can. lib. IIa, c.172) war schon im 14. und 15. Jahrh. den Gelehrten ein Stein des Anstofses, obschon die Verwechslung von Cisthus (Cistus) und Cissus (Hedera) schon Plinius verschuldete. Vergl. Antonius Musa Brassavola (Exam. omnium simpl. 1546, p. 623), der die Ausstellungen seines gelehrten Lehrers Nicolaus Leonicenus (1428 bis 1524) bestätigt. Serapion's Kapitel über Ladanum beginnt in der lateinischen Übersetzung (Fol. 1286 der Lyoner Ausgabe von 1525) mit "Jeden (leden?) id est laudanum".

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Biogr. Lex. I, p. 527. Es war offenbar ein Exemplar einer der vielen Ausgaben dieser Übersetzung, Choulant nennt 15 bis 1500 erschienene Ausgaben, welches Paracelsus vernichtete, als er den Avicenna öffentlich verbrannte.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Mesuë opp. 1538, Fol. 568 a col. 1, 13. Vergl. Biogr. Lex. V, p. 151.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> "Pro laudano polegium vel populeum." Mesuë opp. 1538, Fol. 342. Über Gentilis Fuligineus vergl. Biogr. Lex. II, p. 523.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> "Ladanum, i. e. laudanum ara. scrobo. ab herba unde colligitur ladam dicta". Opus Pandectarum. Turin 1526, Fol. 133. S. auch Fol. 57 a col. 2. Über den Autor, den man übrigens der Schola Salernitana zuzählen kann, vergl. De Renzi, Coll. Salern. I, 343. Biogr. Lex. IV, 166.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Examen omnium trochiscorum. Lugd. 1555, p. 653. Vergl. über Antonius Musa Brassayola Biogr. Lex. I, p. 561.

nennung auch in anderen Ländern angenommen wurde. Wir können sie in Frankreich, England und Deutschland nachweisen.

Von französischen Autoren hat sie im 13. Jahrhundert der bekannte Arzt und Alchimist Arnaud de Villeneuve (Arnoldus Villanovanus) sowohl in einem Artikel über Alipte muscata1 als in verschiedenen Vorschriften über die in dieser Zeit der Pest als Prophylakticum derselben aufkommenden und noch im 17. Jahrhundert gebräuchlichen Riechäpfel (Poma odorata), die man abwechselnd bald in die rechte, bald in die linke Hand nahm und welche ähnlich wie die Alipte muscata Moschus, Ambra und Kampfer neben Ladanum enthielten.2 Diese Vorschriften finden sich auch, allerdings modifiziert, als Ambraäpfel. Poma Ambrae, in dem oben erwähnten, ebenfalls Frankreich angehörigen Antidotarium des Nicolaus Praepositus wieder und sind von diesem in die Augsburger Pharmakopöe und in das Dispensarium Coloniense übergegangen. Arnoldus Villanovanus gebraucht aber auch die Form Lapdanum,3 und zwar in einem Artikel über Räucherkerzen (Suffumigium), für welche die Augsburger Pharmakopöe (1622) unter der Ueberschrift "Candelae pro suffitu" ebenfalls besondere Vorschriften gibt. Nicolaus Praepositus hat "Ladanum" in 9 Arzeneivorschriften (Alipta muscata, 2 Empl. diafinicon, Oleum de laudano, 2 Pilulae alhandal, 3 Poma Ambrae).

Opp. Venet. 1514, Fol. 291a col. 1. Vergl. Biogr. Lex. I, p. 195.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Ebenda Fol. 237 a col. 1, 2.

<sup>3</sup> Beide Formen finden sich auch in dem später noch zu erwähnenden deutschen Ortus sanitatis: "laudanum hat von natur ein gut geroch und darumb nützet man den zu den wollriechenden Dingen als die pomum ambre und die candelas oder truciscos pro fumigis." Villanovanus empfiehlt das Riechen an dem Pomum Ambrae sowohl den Kranken als den Gesunden und namentlich dem Arzte, wenn er die Kranken besucht. Dem Apfel schreibt er aber auch noch verschiedene günstige Effekte zu; er helfe den "epilepticis et cardiacis" gegen schlechten Geruch aus Nasen, Ohren und Mund, gegen cariöse Zähne, er reize zum Beischlaf und stärke den Magen, Villanovanus erwähnt sowohl durchbohrte als nicht durchbohrte Poma odorata und deutet damit auf andere übliche Verwendungen, indem man dieselben als Schmuckgegenstand um den Hals oder als Armband trug. Vergl. C. Bauhin, de remed. formulis (1619), p. 984. Die Poma Ambrae des Villanovanus wurden mit Gummi arabicum oder Gummi arabicum und Tragant und Rosenwasser bereitet, während Nicolaus Praepositus teilweise Wachs als Excipiens benutzt, dem die Species in einem erwärmten Mörser inkorporiert wurden.

Von englischen Schriftstellern nennen wir nur Johannes von Gaddesden, in dessen als Rosa anglica bekanntem Werke laudanum und oleum laudaninum wiederholt vorkommen.

Was endlich Deutschland angeht, so finden wir laudanum in zwei der ersten gedruckten medizinischen Bücher in deutscher Sprache, nämlich bei Tollat von Vochenberg, und in dem Ortus Sanitatis. In der 1508 in Strafsburg gedruckten Margarita medicine des ersteren² heißt es Bl. 30 b. 26; "Laudanum. Item wem die zen wee tund, der halt laudanum, ein gummi also genannt, in dem mund. es benympt jm den schmertzen und heylet das bös zanfleysch. Item der best laudanum ist der schwer und schwartz ist dicunt physici. Item die püllulae von landano (sic) des abends so einer schlaffen will gan genossen erwerment den magen und machent wol deüen."

Später wurden aus den Poma Ambrae (oder, wie sie abgekürzt genannt wurden, "Pomambrae") aber vielfach die teure Ambra und der ebenso teure Moschus fortgelassen und die Riechäpfel vorwaltend aus Ladanum, Storax, Nelken und billigeren Gewürzen gemacht. Zu Pestzeiten dienten ja auch die Citronen, deren Villanovanus ausdrücklich gedenkt und die sich, früher als Riechmittel bei ansteckenden Krankheiten benutzt, allmählich als Insignien der Leichenträger bei Sterbefällen ausbildeten und dies noch heute in einzelnen Gegenden geblieben sind.

¹ Paduaner Ausg. von 1492 Fol. 60 b, wo neben laudanum auch oleum laudaninum steht, "o. l. quod sic fit: olei laurini lib. 1, laudani 51 et bulliant simul" sich findet; ferner Fol. 64 b (in der Vorschrift zu Poma odorata), Fol. 172a ("et oleum de laudano simple x quod valet in confortatione stomachi mollificati et capillos cadentes detinet". Das Oleum laudaninum des Gaddesden ist schwächer als die Formel des Nicolaus (1:4), der, wie früher die Italiener und Gerardus de Solo, Gaddesden's Zeitgenosse in Montpellier (vergl. Biogr. Lex. II, p. 528), Oleum Olivarum vorschrieb. Zur Zeit Mattioli's war ein Haaröl, das durch 1½ stündiges Kochen von Ladanum mit Rosenwasser und Mandelöl gewonnen wurde, bei den "Profumieri" sehr beliebt.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Der Titel des kleinen Buches, das danach ein Kollegienheft zu sein scheint, ist: "Margarite medicine. Ein meisterlichs ußerlesenes Biechlin der Artzeny für mancherley krankheit und siechtagen der menschen, gemacht durch Johannem Tollat von Vochenberg bey dem allererfarnisten man der Artzeny doctor Schrick." Es wird meist als "abergläubisches Machwerk" des 14. oder 15. Jahrhunderts bezeichnet, ist aber nicht abergläubischer als irgend ein Arzeneibuch dieser Zeit.

In den Ortus sanitatis¹ ist das 239. Kapitel dem Ladanum gewidmet, wo es heißt: "Laudanum latine. Die meisten sprechen, das laudanum sei drucken und feucht an dem ersten grade. — — Diss wärt gar dick gefelschet. In dem buch circa instans beschreiben uns die meister, daz unter zehn Pfund laudanum kum zwei pfunt recht laudanum sy. — laudanum hat von natur ein guten geroch und darum nutzet man den zu den wollriechenden Dingen — — wer den schnopffen hette der neme den rauch in sich: er genyset. Wem die zen wetun der halt laudanum in dem munde: es benympt den schmertzen, und heylet daz bösz zanfleysch. Welcher ein kalten magen hett der nem pilule von laudano des obents, die erwerment den magen und machent wol deüen."

Weiter findet sich Laudanum an verschiedenen Stellen in Schriften Walther Ryff's,<sup>2</sup> und zwar sowohl in seinem "Konfektbüchlein" als in seinem Destillierbuche. Im zweiten Teile des Konfektbüchleins (p. 58) bemerkt er bei der Confectio Galliae muscatae,<sup>3</sup> daß "solliches Confect wol besiglet" doch verfälscht aus Venedig geliefert werde, "obgleich kein tropff Bysams dazu kommt, und allein von schönem gummi Laudano bereit wirdt, als man augenscheinlich sehen und durch den unlieblichen Geruch innen werden mag". Im dritten Teil (p. 140) erwähnt

¹ Aus derselben Werkstatt wie die Margarita medicine (Strafsburg 1509). Bemerkenswert ist die wörtliche Übereinstimmung des letzten Satzes in beiden Büchern. Die Quelle ist Platearius, dieselbe wie auch im Buche der Natur von Kunrad von Megenberg; doch ist nicht letzteres, sondern das Original benutzt, da der komische Lapsus calami, der Megenberg begegnet ist, das "in sero" bei Platearius statt mit "abends" mit "in Molke oder Käswasser" wiederzugeben und die Laudanumpillen in Molke nehmen zu lassen, sich hier nicht findet.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Über Walther Hermann Ryff vergl. Biogr. Lex. V, p. 133. Unerwähnt ist dort, daß Ryff eine Zeit lang Apotheker in Güstrow war, wie er sich in dem dritten Teil der "kleinen deutschen Apothek" von 1552 gerade als "etwan Fürstlicher Gnaden von Mecklenburg Apotheker zu Güstrow" unterzeichnet. Das wiederholt aufgelegte Buch erschien zuerst 1542. Das mir vorliegende "Groß Destillirbuch" (Frankfurt 1567) ist nach einer älteren, mir unbekannten Auflage "durch einen deren Künsten Liebhaber" herausgegeben.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Eine zuerst bei Mesuë beschriebene wohlriechende, der Alipta moschata ähnliche Konfektion.

er Laudanum als Bestandteil der Mesuë'schen Pilule Alahandel, wobei er den Ausdruck dreimal gebraucht und des Harzes als "des schwarzen wohlriechenden gummi Laudani, der nit gefälscht sei", gedenkt. Im Destillierbuch (p. 179) beschreibt er das "Olv von dem schwarzen Gummi laudano bereitet", ein per descensum destilliertes Öl, dem er große Heilkräfte zuschreibt, welche im wesentlichen denen, welche dem Ladanum entsprechen, beigelegt werden. Der Ausdruck Laudanum kehrt hier viermal in allen Casus wieder. (Schlufs folgt.

#### B. Monatsbericht.

#### Pharmaceutische Chemie.

Zur Prüfung des Glycerins. Gelegentlich der Besprechung der verschiedenen Verfahren zur Prüfung des Glycerins war die Frage aufgetaucht, was wohl die Pharmakopöe unter einer "ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat" verstanden wissen wolle. E. Ritsert führt aus, daß die Pharmakopöe jedenfalls die von E. Schmidt angegebene Mischung (eine Silberlösung von 1:100, der 1 oder 2 Tropfen Salmiakgeist zugesetzt sind, wird auf ein gleiches Volumen Glycerin einwirken gelassen) meine, daß es andererseits aber nicht sowohl auf das Mischungsverhätnis des Reagens ankomme, als vielmehr darauf, daß die Behandlung des Glycerins mit ammoniakalischer Silberlösung in der Wärme geschehe. Die Verwendung des Reagens in der Kälte gibt, wie Verfasser schon früher (vergl. Archiv, p. 32) gezeigt hat, gar keinen Beweis für die Reinheit des Glycerins; als vollkommen rein kann ein solches nur bezeichnet werden, wenn es beim Erhitzen mit dem Reagens keine Fällung oder Bräunung gibt und zugleich vollständig flüchtig ist. Es ist dabei gleichgiltig, ob die Lösung etwas mehr oder weniger Silber enthält, nur muß so viel Ammoniak verwendet werden, daß auch nach dem Kochen der Probe noch ein Überschufs davon vorhanden ist.

Über den Grund des Arsengehaltes des Glycerins äußert sich Verfasser dahin, daß das Arsen wahrscheinlich durch den Reinigungsprozeß, dem das Glycerin unterworfen wird, in dieses gelange. Das Rohglycerin ist eine braune bis schwarze, trübe, stinkende, alles mögliche enthaltende Flüssigkeit, die behufs Reinigung mit Bleiessig behandelt wird; das überschüssige Blei wird mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und das soweit gereinigte Produkt mit Tierkohle vollständig entfärbt. In jedem dieser drei zum Raffinieren verwendeten Stoffe ist eine Quelle für Arsen gegeben. hauptsächlich aber wird es der Schwefelwasserstoff sein, den man technisch nicht gut arsenfrei herstellen kann. Ist aber erst einmal Arsen im Glycerin, dann läfst es sich schwer wieder herausbringen. (Pharm.

Zeit. 34. p. 625.)

Zur Prüfung des Natrium bicarbonicum. Seitdem von E. Mylius vor ein paar Jahren auf die Verunreinigung des Natriumbicarbonats mit Thiosulfat aufmerksam gemacht worden war (Archiv, Bd. 224, p. 498 und 761), scheinen die Fabrikanten ernstlich bemüht gewesen zu sein, ein

von der genannten Verunreinigung freies Präparat zu liefern. J. Lüttke prüfte eine Reihe von Handelssorten des Bicarbonats und war nur in wenigen Fällen imstande, einen Gehalt von Thiosulfat deutlich nachzuweisen; er verfuhr dabei in folgender Weise; Versetzt man eine mit Salzsäure übersättigte, mäßig konzentrierte Lösung (1:30) von schwefelsäurefreiem Natriumbicarbonat mit einigen Kubikcentimetern Baryumnitratlösung, so darf kein Niederschlag oder Trübung entstehen. aber Thiosulfat gegenwärtig, so fällt ein Niederschlag oder trübt sich die Flüssigkeit auf Zusatz eines Tropfens Kaliumpermanganatlösung (circa 1:1000). Das ursprünglich vorhandene Thiosulfat ist zu Sulfat oxydiert worden. Im Falle das Natriumbicarbonat einen Gehalt an Sulfat zeigt, mufs man die Flüssigkeit längere Zeit stehen lassen, den durch Baryumnitrat entstandenen Niederschlag abfiltrieren und das Filtrat nach der angegebenen Methode weiter behandeln. (Pharm. Zeit. 34, p. 629.)

Zur Prüfung des Oleum Cassiae (Cinnamoni Pharm. Germ.). Zum Nachweise von Kolophonium, womit das Öl, wie Schimmel & Co. berichten, schon an seinem Ursprungsorte in bedeutendem Maße verfälscht wird, dient am besten die Destillation des Öles; es dürfen nicht mehr als 6 bis 7, höchstens 10 Proz. Rückstand verbleiben und dieser darf nach dem Erkalten nicht hart und spröde sein, sondern muß eine dickflüssige Konsistenz haben. Das spez. Gewicht des Cassiaöles liegt zwischen 1,050 und 1,070. Der Gehalt an Zimtaldehyd, dem den Wert des Cassiaöles bedingenden Körper, beträgt bis zu 88,90 Proz., mit weniger als 70 Proz. Zimtaldehyd ist das Öl jedenfalls verfälscht, bei einem Gehalte unter 75 Proz. ist es zum mindesten verdächtig. Außer Aldehyd enthält das Öl noch Essigsäurezimtäther und auch Essigsäurepropylphenyläther, niemals aber Terpene von der Zusammensetzung C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>; freie Zimtsäure ist stets, wenn auch nur in sehr geringer Menge, vorhanden. Die von der Pharmakopöe vorgeschriebene Salpetersäureprobe ist nur unter der Bedingung brauchbar, dass die Säure unter starker Abkühlung zugesetzt wird; wird diese Vorsicht versäumt, so resultieren, gleichgiltig ob das Ölrein oder verfälscht war, nur ölige Produkte, keineswegs aber Krystallnadeln oder -Plättchen.

Die Unsicherheit der Salzsäureprobe in der von der Pharmaköpöe geforderten Ausführung wird von A. Gilbert bestätigt; zur Prüfung auf Harzgehalt schlägt derselbe vor, die Säurezahl zu ermitteln. Die Säurezahl des echten Cassiaöles ist 13, die des Kolophoniums (vom spez. Gewicht 1,08) 150; ein Cassiaöl, dem 20 Proz. Kolophonium einverleibt wurden, ergab die Säurezahl 40. Verfasser bestimmte die Säurezahl in der Weise, daß 2 g Cassiaöl in 30 ccm Alkohol gelöst, unter Anwendung von Phenol-phtaleïn mit alkoholischer Kalilösung titriert und die dabei auf 1 g Substanz verbrauchten Milligramm Kalihydrat als Säurezahlen angegeben wurden.

(Ber. von Schimmel & Co. und Chem.-Zeit.)

Zur Prüfung des Oleum Ricini. Nach Pharm, Germ, soll das Ricinusöl ein spez. Gewicht von 0,95 bis 0,97 besitzen, bei 0° durch Ausscheidung krystallinischer Flocken trübe, in größerer Kälte butterartig erscheinen, mit Essigsäure und wasserfreiem Weingeist in jedem Verhältnis klar mischbar sein. Außerdem darf sich ein Gemisch von Ricinusöl, Schwefel-

kohlenstoff und Schwefelsäure nicht schwarzbraun färben.

H. Gilbert macht darauf aufmerksam, daß wohl fremde fette Öle auf diese Weise im Ricinusöl leicht nachzuweisen sind, daß aber die Gegenwart von Harzöl durch die vorgenannten Proben nicht erkannt werden kann. Die Harzöle zeigen ein spez. Gewicht von 0,96 bis 0,99 und lösen sich in Alkohol und Essigsäure. Ein von ihm untersuchtes Ricinusöl hielt alle Proben der Pharmakopöe aus, erschien auch sonst, mit Ausnahme eines etwas abweichenden Geruchs und Geschmacks, unverdächtig, enthielt aber gleichwohl 19 Proz. Harzöl. Durch Verseifen des Öles mit Natronlauge, Ausschütteln der wässerigen Seifenlösung mit Äther, Abdestillieren desselben etc. konnte der Gehalt an Harzöl leicht festgestellt werden. Die Verseifungszahl des Ricinusöles wird von J. Valenta zu 180 bis 181,5 angegeben, bei dem untersuchten verfälschten Öle wurde sie zu 126 gefunden. (Chem.-Zeit. 13, p. 1428.)

Die Darstellung des Phenacetins bewirkt J. D. Riedel nach einem neuen Verfahren, welches gestattet, die Gesamtmenge des angewendeten Phenols auf Phenacetin zu verarbeiten.

Para-Amidophenetol

$$C_6H_4 < \stackrel{OC_2H_5(1)}{NII_2(4)}$$

wird durch Behandeln mit Natriumnitritlösung und Salzsäure zunächst in p-Äthoxydiazobenzolchlorid

$$C_6H_4 < \begin{array}{c} OC_2H_5(1) \\ N = NCI \\ (4) \end{array}$$

übergeführt und die Lösung des letzteren mit Phenol und Natriumcarbonat in Lösung behandelt, wodurch das monoäthylierte Dipara-Dioxyazobenzol in Gestalt eines gelben amorphen Niederschlags =

erhalten wird.

Die Reinigung dieses Körpers wird durch verdünnte wässerige Lösung von Ätznatron bewirkt und derselbe aus dem Filtrat mit verdünnter Säure wieder abgeschieden. Dieser Körper wird unter Zugabe von Ätznatron in Alkohol gelöst und mit Bromäthyl 10 Stunden lang unter Druck auf 150° erhitzt, wodurch die Hydroxylgruppe des zweiten Phenolrestes äthyliert wird.

Von dem Reaktionsprodukte wird der Alkohol abdestilliert, das gebildete Natriumbromid mit Wasser entfernt und unzersetzt gebliebenes Monoäthyldipara-dioxyazobenzol durch verdünnte Natronlauge ausgezogen.

Der zurückbleibende Körper Dipara-diäthoxyazobenzol

$$\begin{array}{ccc} C_6H_4 < & C_2H_5(1)(1) & C_2H_5(1) \\ & & N \\ (4) & (4) & (4) \end{array}$$

wird durch Einwirkung nascierenden Wasserstoffs in zwei Moleküle p-Amidophenetol gespalten. Die eine Hälfte desselben gelangt in den Betrieb zurück, während die andere Hälfte durch Acetylieren in Phenacetin übergeführt wird. (Durch Pharm. Centralh.)

Zu Massa Pilularum Kreosoti und M. P. Balsami Copaivae gibt

E. Dieterich folgende Vorschriften:

1. 10 Teile Kreosot und 2 Teile Glycerin verreibt man innig mit einander, setzt das Verreiben mit 10 Teilen Succus Liquiritiae subt. pulv. fort und knetet schliefslich 18 Teile Radix Liquiritiae pulv. hinzu. Das Kreosot verbindet sich mit dem Glycerin und dem Succus emulsionartig, woher es kommt, daß sich die fertige Masse nicht fettig anfühlt; sie enthält 25 Proz. Kreosot, ist plastisch, läßt sich leicht zu Pillen verarbeiten und in gut verschlossenen Gefäßen auch längere Zeit aufbewahren. Die aus dieser Masse hergestellten Pillen, die am besten mit fein gepulvertem gerösteten Kaffee bestreut werden, lösen sich leicht in warmem Wasser, während die mit Magnesia bereiteten Pillen oft steinhart und fast unlöslich in warmem Wasser werden.

2. 10 Teile Balsamum Copaivae und 2 Teile Glycerin verreibt man recht sorgfältig und mischt nacheinander 10 Teile Saccharum pulv., 10 Teile Magnesia usta und endlich 8 Teile Radix Liquiritiae subt, pulv, hinzu. Die Masse enthält 25 Proz. Copaivabalsam, läfst sich gut zu Pillen verarbeiten und kann in gut verschlossenen Gefäfsen vorrätig gehalten werden. Die daraus hergestellten Pillen erweichen leicht in lauwarmem Wasser und behalten diese Eigenschaft auch bei, wenn sie älter werden. (Pharm. Centralh. 30, p. 696.)

Somnal. Das im 1. Novemberheft des Archivs erwähnte neue Schlafmittel "Somnal", welches nach Angabe des Fabrikanten ein äthyliertes Chloralurethan von der Formel  $\mathrm{CCl_3}$ .  $\mathrm{CH} < \mathrm{OC_2H_5}$  sein sollte, wird von E. Ritsert für eine einfache Lösung von Urethan und Chloralhydrat in Alkohol erklärt. Verfasser weist in einer längeren Darlegung nach, wie schon die Vorschrift zur Darstellung zu Bedenken Veranlassung geben muß, indem gleiche Mengen und nicht gleiche Moleküle der einzelnen Stoffe Verwendung finden sollen und daß, wenn wirklich eine neue chemische Verbindung erhalten würde, diese letztere absolut nicht die von Radlauer für das Somnal angegebene Formel haben könne. (Pharm. Zeit. 34, p. 674.)

Über Seifen. E. Geißler untersuchte eine Anzahl Proben medizinischer Seifen des Handels, im Vergleich mit solchen, welche er selbst dargestellt hatte, auf ihren Gehalt an freiem bezw. als Carbonat vorhandenen Alkali und auf den Gehalt an fettsaurem Alkali, bei den Schmierseifen außerdem auf den Wassergehalt. Es ergaben:

Sapo medicatus. Sapo venetus. Sapo kalinus. Alkalität in Kubikcentimetern H2SO41/1000: I. 0.2 I. 11,2 I. 0.6  $\Pi$ . 8,2 II. 2,1 II. 1,2 7,4 III. 1,3 III. 0.2 III. IV. 2,0 V. 2,0 2,5 IV. IV. 0.4 V. 0.0 V. 3,2 eigene 2,2 eigene 0.85 Gebundene Fettsäuren in Kubikcentimetern H2SO4 1/1000: I. 14.8 I. 30,7 I. 22,5 II. 29,3 III. 30,2 П. 29,7 ПІ. 24,6 II. 15,0 III. 15,9 IV. 15,4 V. 15,3 IV. 29,2 IV. 28.6 V. 29,4 V. 27,9 eigene 21,6 eigene 30,8 Wasser in Prozenten. I. 37,5  $\Pi. 35,6$ III. 34.5 IV. 42,0 V. 40,0 eigene 17,5

Hiernach entsprechen die verschiedenen Sorten Sapo medicatus des Handels im allgemeinen dem Präparate, das man bei sorgfältiger Selbstdarstellung nach der Pharmakopöe erhält, neutral sind dieselben aber durchaus nicht, sie werden in dieser Hinsicht von den Ölseifen des Handels weit übertroffen. Die Kaliseifen des Handels, und zwar die ausdrücklich mit Sapo kalin. Pharm. Germ. II. bezeichneten, enthalten dagegen wechselnde Mengen von Wasser, freiem Alkali und fettsaurem Alkali und dabei von den erstgenannten beiden weit mehr, von dem fettsauren

Alkali weit weniger, als Kaliseife, welche nach der Vorschrift der Pharmakopöe gearbeitet ist. Die ersteren Seifen sind sämtlich mit einem Überschufs von Kalilauge hergestellt — um den Zusatz von Alkohol zu sparen — und nicht weit genug eingedampft worden. Es ist dies für die medizinische Verwendung solcher Seifen, besonders wenn dieselben als Salben-

vehikel gebraucht werden, gewiß nicht gleichgiltig.

Zur Erlangung gleichmäßig zusammengesetzter Seifen wird es sich empfehlen, den — möglichst geringen — Gehalt an freiem Alkali und den Gehalt an Wasser, welche innerhalb gewisser Grenzen noch zulässig sind, vorzuschreiben. Da es kaum möglich ist, bei der Bereitung der Seifen einen Überschuß von freiem Alkali zu vermeiden, so muß dieses nachträglich entfernt werden. Hierzu ist Aussalzen nicht nötig. Es genügt, den Gehalt an freiem Alkali durch Titrieren einer Probe zu ermitteln, dann zu der Gesammtmasse der Seife die zur vollständigen oder annähernden Neutralisation hiernach berechnete Menge einer Säure (Salzsäure) von bekanntem Gehalt hinzuzufügen und noch eine Zeit lang zu erhitzen. Nach diesem Verfahren ist es möglich, sowohl neutrale Seifen, als solche mit bestimmtem Gehalt an freiem Alkali oder an freien Fettsäuren herzustellen.

Die fertige Seife wird dann ebenso auf ihre Neutralisation bez, ihren Gehalt zu prüfen sein. Es haftet der Titration in spirituöser Lösung allerdings ein Übelstand an, man findet bei diesem Verfahren nur, wie die Seife ist, wenn Säuren und Basen sich vereinigt haben, nicht aber, ob beide in der untersuchten Seife auch wirklich schon vollständig vereinigt sind. Es kann eine Seife in wässeriger Lösung auf Phenolphtaleïn alkalisch, in spirituöser dagegen sauer reagieren (die Verwendung von neutralem Spiritus ist selbstverständlich), es rührt dies daher, daß in der spirituösen Lösung die Verseifung der letzten Anteile unverbundener Säuren und Basen sofort vor sich geht, in wässeriger dagegen nicht. Da freie Säure und freies Alkali in Seifen mit niederem Wassergehalt, weil diese längere Zeit erhitzt und eingedampft wurden, aber doch nur selten und in geringen Mengen vorhanden sein werden, so kann die Prüfung in spirituöser Lösung trotzdem wohl empfohlen werden.

Für die qualitative Prüfung kann das Verhalten der Seifen gegen Phenolphtaleïn in wässeriger Lösung deshalb kaum benutzt werden, weil diese Prüfung zu scharf ist. Seifen, deren Alkalität bei Verwendung von 10 g = 0.1 cem Normalsäure beträgt, röten Phenolphtaleïn sehr deutlich

(Lackmus wird auch durch saure Seifen gebläut).

Die Sublimatprobe in der Weise, wie sie unsere jetzige Pharmakopöe vorschreibt, läßt nur ganz stark alkalische Seifen erkennen, das mitfallende weiße fettsaure Quecksilber verdeckt die Farbe, Die Sublimatprobe gibt aber recht leidliche Resultate, wenn man sie mit Seife in Substanz und Sublimatlösung ausführt. Gepulverte Seife übergießt man im Reagensglase ohne weiteres mit einigen Tropfen Sublimatlösung, hierbei färbte sich z. B. Sapo medicat. I (0,6 ccm ½/1000) deutlich rosa. Feste Seifen schneidet man in Streifen und übergießt sie mit Sublimatlösung. An den Rändern der Streifen zeigen sich bald und deutlich die Rosafärbungen.

Neutrale sowie saure Seifen verändert Sublimat in Bezug auf die Farbe nicht, gleichgiltig, ob man dieselben in Lösung oder in Substanz zusetzt. Sie schwärzen sich auch nach längerer Zeit mit demselben nicht, mindestens ist dies nicht bei Proben geschehen, welche nun über 3 Monate alt sind. Solche Seifen dagegen, welche auch nur so wenig freies Alkali enthalten, daß sie beim Zusammenreiben mit 2 Proz. Sublimat nur eine ganz schwache Rosafärbung annehmen, schwärzen sich nach Tagen oder Wochen, erst weniger, dann mehr. Solche Seifen, welche sieh mit Sublimat nicht röten bez, schwärzen, wirken antiseptisch, die anderen dagegen nicht.

Dieselbe Wirkung wie die feste Sublimatseife zeigt auch die Sublimat-Schmierseife, weshalb dieselbe vollste Beachtung als Desinfektionsmittel verdient, um so mehr, als sie billig ist und ihrer Form und ihres Geschmackes wegen wohl kaum zu mißbräuchlicher Verwendung Anlaß geben dürfte". (Pharm. Centralh. 30, p. 671.)

G. H.

#### Physiologische Chemie.

Über die Einwirkung des künstlichen Magensaftes auf Essigsäureund Milchsäuregärung. Von Felix O. Cohn. Es ist bekannt, daß das Pankreasferment die Eiweifsverdauung ebenso vollständig bewirkt wie der Magensaft, und daß der Magen nicht nötig zur Verdauung und Ausnutzung der Eiweißnahrung ist. Es hat dies zunächst Heidenhain an Hunden bewiesen, denen er den Pylorus oder einen großen Teil des Fundus zum Zwecke seiner Untersuchung über Haupt- und Belegzellen reseziert hatte, und Czerny, welcher den Magen eines Hundes fast vollständig exstirpiert hatte, und der sechs Jahre nicht nur in einem guten Ernährungszustande erhalten wurde, sondern der auch noch an Gewicht zunahm. Es ist somit die früher in Geltung gewesene Ansicht, dass der Magensaft und damit die Salzsäure zur Eiweißverdauung notwendig sei, eine irrige gewesen, und es beschäftigt heute die Physiologen lebhaft die Frage: weshalb wohl der Magenschleimhaut die Arbeit, eine Mineralsäure abzusondern, aufgebürdet sei, deren Gegenwart im Dünndarm die Verdauung stört? Man neigt sich nun neuerdings der Meinung zu, welcher auch Bung e in seinem Lehrbuche der physiologischen und pathologischen Chemie Ausdruck gibt, daß die Hauptwirkung der Salzsäure darin besteht, die mit der Nahrung in den Magen gelangenden Mikroorganismen zu töten, welche durch Einleitung von Zersetzungsvorgängen im Verdauungskanal einen Teil der Nahrung schon vor der Resorption zerstören und durch die gebildeten Zersetzungsprodukte lästige Symptome hervorbringen oder gar als Krankheitserreger das Leben gefärden. Auch Cohn hat bei seinen Untersuchungen über Magenverdauung festgestesllt, daß das Fehlen von HCl im Magen daselbst Fäulnis mit NH3-Vermehrung und Auftreten massenhafter Bakterien und ein Symptomenkomplex zur Folge hat, der wie eine Ptomainvergiftung aussieht, dass aber alle diese Erscheinungen sofort verschwinden, wenn HCl im Magen wieder auftritt. Auf der anderen Seite aber ist nicht zu leugnen, dass das Pepsin ohne HCl nicht verdaut und daher dürfte doch wohl die Aufgabe der Salzsäure im Magen auch noch eine andere als eine bloss desinfizierende sein.

Ewald hat durch eingehende Untersuchungen früher nachgewiesen, daß die Salzsäuresekretion im Magen die Milchsäure- und Essigsäurebildung beeinträchtigt. Durch Sieber und Miquel sind Untersuchungen darüber angestellt, wieviel Salzsäure zur Verhütung von Fäulnisvorgängen nötig sei. Die Konzentration des Magensaftes aber, die nötig ist, um die Essigsäure- und Milchsäuregärung zu verhindern, sowie die Bedingungen, unter denen der Magensaft diese Aufgabe zu lösen imstande ist, sind noch nicht festgestellt worden.

Aus diesem Grunde und um die öfters sich scheinbar sehr widersprechenden Angaben anderer Forscher, soweit thunlich, in Einklang zu bringen, hat Verfasser eine große Reihe von Versuchen angestellt, welche feststellen sollen, ob und unter welchen Bedingungen der Magensaft die Essig-

säuregärung und Milchsäuregärung beeinträchtigt oder gänzlich aufhebt. Wir müssen es uns versagen, einen eingehenden Bericht über die aufserordentlich fleisigen und sorgfältigen Versuche des Versassers, die ebenso interessant wie umfangreich sind, zu bringen, und uns begnügen, die Resultate derselben im folgenden zusammenzufassen:

 Pepsin hemmt weder die Essigsäure- noch Milchsäuregärung, scheint vielmehr ein guter Stickstoffüberträger für die Gärungen gwein.

2. Die Essigsäuregärung wird schon durch Spuren von Salzsäure verhindert. Bei der Milchsäuregärung ist soviel nötig, als zur Umsetzung der in der Lösung enthaltenen, für die Entwickelung des Bacillus acidi lactici notwendigen Phosphate gebraucht wird. Durch mehr als 0,7 pro Mille HCl wird indessen die Milchsäuregärung, auch wenn noch KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> vorhanden ist. verhindert; offenbar durch die freigewordene H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Pepsinsalzsäure liefert dieselben Grenzwerte für die zur Verhütung der Gärungen notwendigen Salszäurequanta, wie Salzsäure ohne Pepsinzusatz. Nur ist die gebildete Salzsäure-

quantität größer als ohne Pepsinzusatz.

4. Die an Pepton gebundene Salzsäure ist nicht mehr imstande, Gärung zu verhindern. Sie ist also nicht nur, wie bekannt, unfähig, Eiweiß zu verdauen, sondern auch, diese zweite ihr im

Magen zukommende Wirkung auszuüben.

5. Bei Gegenwart von Phosphaten wird die Essigsäuregärung erst dann verhindert, wenn soviel Salzsäure zugegen ist, als hinreicht, um die zur Verhinderung der Gärung nötige II<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> frei zu machen. Die Grenze für II<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> liegt zwischen 0,5 pro Mille und 0,7 pro Mille. (Aus Zeitschr. f. physiol. Chemie XIV, p. 1.) P.

Über die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und

physiologischer Wirkung bei einigen Sulfonen. Von E. Baumann und A. Kast. Bereits früher hatte A. Kast nachgewiesen, dass das Sulfonal (Diäthylsulfondimethylmethan  $\begin{array}{c} \text{CII}_3\\ \text{CH}_3 \end{array}$   $\text{C} < \begin{array}{c} \text{SO}_2\text{C}_2\text{II}_5\\ \text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$  eine eigenartige schlaferzeugende Wirkung besitzt und wurde diese Thatsache für die Verfasser die Veranlassung zu einer Reihe von Versuchen über das physiologische Verhalten von Sulfonen und Disulfonen resp. inwieweit die Wirkung des Sulfonals mit derjenigen ähnlich konstituierter Körper übereinstimmt, wobei sie die Frage zu beantworten versuchten: ob die Sulfon-Gruppe resp. der Schwefel des Sulfonals oder die Athyloder die beiden Methyl-Gruppen des Sulfonals bei seiner Wirkung in Betracht kommen; ferner welche Unterschiede in der Wirkungsweise von Disulfonen in die Erscheinung treten, in welchen die Methylgruppen des Sulfonals durch Athylgruppen, und umgekehrt die Athylgruppen durch Methylgruppen ersetzt sind. Es erschienen den Verfassern für ihre Zwecke ganz besonders diejenigen Sulfone geeignet, in welchen die Sulfongruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind und welche nach ihrer Zusammensetzung und ihrem chemischen Verhalten in 3 scharf von einander verschiedene Reihen eingeteilt und durch die folgenden allgemeinen Formeln näher bezeichnet werden, in welchen R, R' und R" einwertige Alkoholradikale bezeichnen, welche verschieden oder identisch sein können.

CH<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>R)<sub>2</sub> Methylendisulfone,
 CHR'(SO<sub>2</sub>R)<sub>2</sub> Methenyldisulfone,
 CR'R"(SO<sub>2</sub>R)<sub>2</sub> Ketondisulfone.

Zu den Versuchen diente ein zweijähriger Hund von 9<sup>1</sup>/<sub>2</sub> kg Gewicht.

Diese Versuche führten zu der Beobachtung eines bemerkenswerten Zusammenhanges zwischen der Konstitution dieser Körper, sowie der Wirkung derselben auf den Organismus und der Veränderungen, welche diese Stoffe im Tierkörper erleiden.

Das Ergebnis ihrer Versuche haben die Verfassser in folgender

Tabelle zusammengestellt:

| Verhalten im Organismus | wird unveründert ausgeschieden.<br>desgl.<br>desgl.  | desgl.   | nur ein kleiner Teil, ca. 1/8, der eingegebenen Menge wird unverändert ausgeschieden. | Spuren der Substanz erschienen<br>unverändert im Harn.                             | ca. 1/6 der eingegebenen Menge wurde im Harn wiedergefunden.  | Spuren der unveränderten Substanz<br>im Harn.   | wird vollständig umgewandelt.   | schr geringe Mengen der Substanz<br>treten in den Harn über. | wird in mäßigen Gaben völlig umgewandelt;<br>bei größeren Gaben mit viel Flüssigkeit gehen<br>geringe Mengen Salfonal in den Harn über. | wie Sulfonal.                                      | desgl.   | desgl.   |
|-------------------------|--|--|---|--|---|---|---|--|---|--|--|--|
| Wirkung                 | keine<br>keine<br>keine  | keine  | keinc   | sehr ühnlich der Wirkung des<br>Sulfonals, aufserdem Störung<br>der Herzthätigkeit | 6 g wirken so stark wie 3 g<br>der vorhergehenden Substanz  | stärker als d.Äthylidendiäthylsulfon und Nebenwirkungen   | keine   | 6 g wirken so stark wie 3 g<br>Sulfonal beim gleichen Tier   | Schlafmittel  | fast genau wie Sulfonal                            | wesentlich stärker als beim<br>Sulfonal  | wesentlich stärker als beim<br>vorhergehenden Körper |
| Formel                  | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> (SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> (SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> (SO <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>2</sub> (SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CII:>CSO <sub>2</sub> CII:<br>H >C <so<sub>2CII:</so<sub>                             | $^{\rm CH_3>C}_{\rm H_3}^{\rm SO_2C_2H_5}_{\rm SO_2C_2H_5}$                        | $  {^{\rm C_2 H_5}} > {^{\rm C}} < {^{\rm SO_2 CH_3}} > {^{\rm C}}$   | $( ^{\text{C}_2\text{H}_5} > ( < ^{\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5} _{\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5} )$ | CH3>C <soch3< td=""><td><math>C_{2}H_{5}&gt;C<so_{2}ch_{3}< math=""></so_{2}ch_{3}<></math></td><td><math>_{ m CH_3}^{ m CH_3} &gt; &lt; _{ m SO_2C_2H_5}^{ m SO_2C_2H_5}</math></td><td><math>C_2H_5 &gt; C &lt; SO_2CH_3</math><br/><math>C_2H_5 &gt; C &lt; SO_2CH_3</math></td><td><math>\frac{\text{C}_{2}\text{H}_{5}}{\text{C}\text{I}_{3}} &gt; \text{C} &lt; \frac{\text{SO}_{2}\text{C}_{2}\text{H}_{5}}{\text{SO}_{3}\text{C}_{3}\text{H}_{5}}</math></td><td><math>C_{2H_5}^{L_5} &gt; C &lt; SO_2C_2H_5</math></td></soch3<> | $C_{2}H_{5}>C$   | $_{ m CH_3}^{ m CH_3} > < _{ m SO_2C_2H_5}^{ m SO_2C_2H_5}$   | $C_2H_5 > C < SO_2CH_3$<br>$C_2H_5 > C < SO_2CH_3$ | $\frac{\text{C}_{2}\text{H}_{5}}{\text{C}\text{I}_{3}} > \text{C} < \frac{\text{SO}_{2}\text{C}_{2}\text{H}_{5}}{\text{SO}_{3}\text{C}_{3}\text{H}_{5}}$ | $C_{2H_5}^{L_5} > C < SO_2C_2H_5$                    |
| N a m e n               | 1. Diäthylsulfon   | 4. Äthylendiäthylsulfon  | 5. Athylidendimethylsulfon  | 6. Äthylidendiäthylsulfon  | 7. Propylidendimethylsulfon $\left\{ \begin{array}{l} C_2 \Pi_5 > C < SO_2 CH_3 \\ \Pi \end{array} \right.$ | 8. Propylidendiäthylsulfon.   | 9. Dimethylsulfondimethyl-<br>methan  | 10. Dimethylsulfonäthylmethylmethyn                          |   | 12. Dimethylsulfondiäthyl-<br>methan               | 13. Trional (Diäthylsulfon-<br>methyläthylmethan)  | 14. Tetronal (Diathylsulfon-diathylmethan)           |

Aus vorstehender Versuchstabelle ist ersichtlich, welche Sulfone den Organismus unzersetzt passieren, daher unwirksam sind; ferner, daßs unter den Disulfonen, welche durch den Stoffwechsel zerlegt werden, nur diejenigen wirksam sind, welche Äthylgruppen enthalten und daß die Intensität der Wirkung durch die Zahl der in ihnen enthaltenen Äthylgruppen bedingt ist, schließlich, daß die tertiär oder quaternär an Kohlenstoff gebundenen Äthylsulfongruppen (SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) je einer in **gleicher** Kohlenstoffbindung befindlichen Äthylgruppe äquivalent sind.

Es besitzt demnach die Äthylgruppe in einer gewissen Bindung eine bestimmte pharmakologische Bedeutung, welche unter gleichen Bedingungen die Methylgruppe

nicht zeigt.

#### Vom Auslande.

Folliculi Sennae werden von neuem als unschädliches, aber sicher wirkendes Abführmittel von Macfarlane empfohlen. Macfarlane fand bei Anwendung der Droge bessere Wirkung, als sie durch Cascara sagrada hervorgerufen wird, und empfiehlt als Dosis für Erwachsene 6 bis 12, für Kinder und Greise 3 bis 6 Folliculi, welche am besten mit kaltem Wasser infundiert werden. Er gab das Fluidextrakt der Droge in einer Dosis von 2 g bis 4 g in einem Weinglas voll kalten Wassers vor dem Schlafengehen. Die Folliculi Sennae besitzen keinen unangenehmen Geschmack und wirken sicher. (Therap. Gaz. Vol. XIII, Nr. 9, Sept. 15, 1889, p. 625.)

L. Dohme hat sich in seiner Inauguralthese (Baltimore) eingehend mit dem Saccharin beschäftigt. Bei der Prüfung des im Handel befindlichen Saccharins fand Dohme, daß dasselbe durchaus keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemenge zahlreicher Sulfamin-Abkömmlinge ist. Die Zusammensetzung des Handels-Saccharins hat Dohme, wie folgt. gefunden:

Benzoësäuresulfinid 30 bis 40 Proz. (das süfse Prinzip); Parasulfaminbenzoësäure 50 bis 60 Proz.; Orthotoluensulfamid, Orthosulfaminbenzoësäure, orthosulfobenzoësaures Kalium und Ammonium 10 Proz. — Die Trennung dieser Verbindungen ist mit vielen Schwierigkeiten verknüpft. Löst man das Gemenge in heißem Wasser auf, so scheidet sich beim Erkalten zuerst die Parasulfaminbenzoësäure aus in glänzenden bei 280° C. schmelzenden Blättchen. Äther entzieht dem Gemenge nur das Benzoësäuresulfinid, welches in bei 223 bis 225° C. schmelzenden Blättchen krystallisiert.

(Referent fand in einem deutschen Saccharin, wie Dohme, nur 40 Proz. in Äther löslichen Benzoësulfinides; zur Auflösung des Saccharins in heißem Wasser bedarf es von letzterem sehr großer Mengen; auch scheint das erste Krystallisationsprodukt durchaus kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemenge zum mindesten von Parasulfaminbenzoësäure und Benzoësäuresulfinid zu sein.) (Amer. Drugg. Vol. 18, No. 7, July 1889. p. 135.)

Uralium, als neues Hypnoticum von Poppe (Bologna) empfohlen ist weiter nichts als eine Verbindung von Chloral und Urethan, welche, besonders bei Schlaflosigkeit infolge von Hysterie oder Herzassektionen mit Vorteil angewendet werden soll. (Med. News, May 25, durch Amer. Journ. of Pharm. Vol. 61, No. 9, Sept. 1889, p. 471.)

Die von Sternberg vorgeschlagene Methode der Behandlung des gelben Fiebers mit alkalischer Mercurichloridlösung wandte Mitchell während der Fieberepidemie in Jacksonville, 1888, mit großem Erfolge an. Die Lösung war, wie folgt, zusammengesetzt:

> Natr. bicarb . . . . . Hydr. bichlor. corros. . . Aq. destill. . . . . . . 120,0,

sie wurde in Dosen von 30 bis 40 g während des Tages stündlich. während der Nacht zweistündlich, und zwar möglichst eiskalt, gegeben. Das Mercurichlorid wirkt hierbei als mächtiges Diureticum und vermindert die Albuminurie, während das Bicarbonat die Acidität des Magens korrigiert. (Amer. Drugg. Vol. 18, No. 7, July 1889, p. 135.)

Imossi (Gibraltar) erzielte mit Jodtinktur gute Resultate zur Heilung und Vertreibung von Warzen. Er gab täglich zweimal 10 Tropfen der Tinktur in einem halben Glase Wasser. In 10 Fällen wurden günstige Resultate erzielt. (Med. News by Amer. Journ. of Pharm. Vol. 61, No. 9, Sept. 1889, p. 487.)

Ein gefälschtes Cascara sagrada-Fluidextrakt ist im amerikanischen Handel angetroffen worden. Eine Untersuchung desselben ergab die An-

wesenheit von Aloe.

Der Nachweis der Aloe wurde erbracht durch den Geruch, durch Ausschüttelung des mit Wasser verdünnten Extraktes mit Amylalkohol und Prüfung des Rückstandes vom abgeheberten Amylalkohole, durch Behandlung des Rückstandes mit  $\rm H_2SO_4$  und  $\rm K_2Cr_2O_7$ , wobei eine dunkelgrüne für Aloe charakteristische Farbenreaktion eintrat. Auch beim Einäschern des Extraktes wurde Aloegeruch beobachtet. (Drugg. Bull. Vol. III, No. 7, July 1889, p. 228.)

L. R.

#### C. Bücherschau.

Die Untersuchungen der Fette, Öle und Wachsarten, sowie der technischen Fettprodukte, unter Berücksichtigung der Handelsgebräuche, herausgegeben von Dr. Carl Schädler, vereideter Chemiker und Sachverständiger; zweite Lieferung.

Schon im Juniheft dieser Zeitschrift (1889, p. 574) habe ich auf den reichen Inhalt und auf den hohen Wert hingewiesen, welchen das vorliegende Werk für den Praktiker haben muß, der sich mit der schwierigen Untersuchung von Fetten, Ölen und Wachsarten zu beschäftigen hat. Das Interesse, welches die erste Lieferung des Schädler'schen Buches mit Recht beansprucht, muß sich in noch erhöhtem Maße bei der vorliegenden zweiten (Schluss-) Lieferung geltend machen, da dieselbe in detaillierter Weise die quantitativen Methoden der Untersuchung, die Methoden des Nachweises der Verunreinigungen und Verfälschungen, die Untersuchungsmethoden der Fettprodukte, sowie die Handelsgebräuche behandelt. Auch hier zeigt sich überall, dass das Buch "aus der Praxis für die Praxis" geschrieben ist. Es sei dasselbe daher den Herren Fachgenossen nochmals angelegentlich empfohlen.

Marburg. E. Schmidt.

Historische Studie über Paris quadrifolia L. Ein Beitrag zur Geschichte der Arzeneimittellehre von Carl von Schroff, o. ö. Professor der Heilmittellehre an der Universität Graz. Graz, Leuschner u. Lubensky, 1890. 185 Seiten.

Paris quadrifolia, die Einbeere, mit ihren 4 Laubblättern und der den kurzen Stengel abschliefsenden schwarzblauen Beere, ist, wenn auch nicht gerade eine sehr auffallende, so doch eine recht eigenartige Pflanze. welche sich allerdings überall in dem weiten Gebiete ihrer Verbreitung wohl bemerklich macht. Dieses umfast Europa und Mittelasien bis zum 70. Breitengrade, sogar im hohen Norden noch mit Einschluß der Berge. Nicht häufig, vielleicht niemals, ist auf die Betrachtung eines einzelnen Krautes ein so eingehender, man möchte sagen liebevoller Fleifs verwendet worden; je weniger die Toxikologen von Paris quadrifolia wissen. um so gründlicher hat sich der Verfasser in die von ihm gewählte Aufgabe vertieft und ihr ein ungewöhnliches Interesse abzugewinnen verstanden. Es ist freilich zuzugeben, dass sich nicht die gesamte Fülle der Belehrung, welche die Schrift bietet, nur auf die "Einbeere" allein bezieht; durch zahlreiche Mitteilungen über manche andere gelegentlich in Frage kommende Pflanzen, über weniger bekannte, verdiente Mediziner und ihre Kunst, welche ganz ungezwungen eingeflochten sind, gewinnt die Abhandlung eine über Paris quadrifolia hinausgehende Bedeutung und rundet sich zu einer Frucht ungewöhnlicher Belesenheit ab; sie durfte daher mit Recht dem Andenken eines der Bahnbrecher der neueren Heilmittellehre, des hochverdienten Vaters des Verfassers, gewidmetwerden.

Die drei Hauptabteilungen der Schrift bestehen aus: 1. einem wesentlich historisch-botanischen Kapitel, 2. einem mehr medizinischen Teile

und 3. einer chemisch-toxikologischen Erörterung.

Einer ersten Betrachtung unterzieht der Verfasser die lateinischen Benennungen der Paris, als deren älteste im XIII. Jahrhundert Crux Christi erscheint. Vom XVI. Jahrhundert an findet sich, zuerst wohl 1523, bei Battista Sardus, Professor in Pavia, der Name Herba Paris oder Herba paris; es scheint wohl, dass dadurch auf die Gleichheit (Vierzahl) der Organe des Krautes angespielt wurde. Über Sardus gibt der Verfasser auf Seite 162 Nachrichten, welche zum Teil auf Forschungen des verdienten Grazer Professors Luschin von Ebengreuth (Memorie e documenti pes la storia dell' Università di Pavia 1878) beruhen und Sardus als einen sehr gelehrten Mediziner erkennen lassen. Neben diesen unzweideutigen Namen finden sich aber auch die Bezeichnungen Uva versa, Uva vulpina, Uva lupina, Sigyllum Christi, Sigillum Veneris, Aster, Aconitum monococcum, Solanum quadrifolium für unsere heutige Paris quadrifolia. Solche Benennungen, welche in der Zeit vor Linné ohne Zucht und Ordnung gebraucht wurden, gaben Anlass zu Misverständnis und Verwechselung. Um in diesen Wirrwarr Licht zu bringen, musste eine höchst anerkennenswerte Ausdauer über die vollständige einschlägige Litteratur verfügen können. Diese stand dem Verfasser in hohem Grade zu Gebote; außer öffentlichen Bibliotheken benutzte er hauptsächlich die reichen Schätze eines gelehrten Büchersammlers, des Dr. jur. Holzinger in Graz. So war es möglich, die vierblätterige Einbeere in den Schriften der alten Botaniker durch die drei Jahrhunderte hindurch zu verfolgen. Die erste befriedigende Beschreibung in Deutschland gab Bock (Tragus) 1552, aber schon 1542 war die Pflanze von Leonhard Fuchs ganz vorzüglich als Aconitum Pardalianches, Dolwurtz, abgebildet worden.

Eine noch mannigfaltigere Reihe von Volksnamen der Paris quadrifolia hat das deutsche Sprachgebiet aufzuweisen. Indem der Verfasser diese in größter Vollständigkeit bespricht, ordnet er sie je nach ihrer Bedeutung. Viele Namen beziehen sich auf die äußere Erscheinung der Pflanze, andere auf ihre physiologische Wirkung. Auf Seite 46 folgt eine Übersicht der Namen in 19 europäischen Sprachen.

Die ausführlichste Behandlung, Seite 49 bis 127, ist dem historischmedizinischen Abschnitte zu Teil geworden. Der schon erwähnte Battista Sardus ist der erste, welcher im Jahre 1523 der medizinischen Eigenschaften des Krautes gedenkt; weder die Alten, noch die Araber, noch das europäische Mittelalter hatten sich mit Paris quadrifolia befafst. Schroff zeigt, wie allgemein ihre therapeutische Verwendung aber im Laufe der drei vorigen Jahrhunderte alsbald geworden ist; Linné empfahl schliefslich noch das Rhizom zu diesem Zwecke. Auch die Homöopathen liefsen sich Paris quadrifolia nicht entgehen, obwohl der Verfasser sie in den Schriften Hahnemann's selbst nicht fand. Schon die deutschen Väter der Botanik, Fuchs und Tragus, wie auch in England Parkinson lobten Kataplasmen aus Parisblättern bei Geschwulsten der Testikel und des Scrotum; Fuchs berührte übrigens auch bereits die Giftigkeit der Pflanze.

Diese letztere Frage beschäftigte die Botaniker und Mediziner seit der Mitte des XVI. Jahrhunderts um so lebhafter, als die auch der Paris quadrifolia beigelegte Bezeichnung Aconitum zu Mifsverständnissen Anlafs geben mußte. Matthiolus und Tabernaemontanus erklärten die Paris quadrifolia für ungiftig, ebenso William Turner (1568) und Lobelius (1570). Hierüber schwieg 1644 das damals wenigstens in Deutschland vermutlich am meisten verbreitete Apothekerbuch, nämlich Schröder's Pharmacopæia medico-chimica. Auch aus dem XVIII. Jahrhundert führt Schroff namentlich Boerhaave und Triller an, um zu zeigen, wie unsicher die Medizin sich diesem Kraute gegenüber verhielt. Triller erblickte darin ein starkes Gift, Boerhaave nur ein Hypnoticum mite und in neuerer Zeit ist die Einbeere von Pharmakologen gar nicht mehr berücksichtigt worden. Ob die vorliegende lehrreiche Arbeit für die Pflanze mehr Aufmerksamkeit zu erregen im Stande ist, muß abgewartet werden. Auch die bezüglichen chemischen Untersuchungen, welche Walz 1841 bis 1860 ausgeführt hat, würden wohl sehr der Bestätigung bedürftig sein.

Den Schluss bilden einige bemerkenswerte gelehrte Zugaben. Zunächst eine Reihe von Bemerkungen über die venezianische Ausgabe des Matthaeus Silvaticus (Opus Pandectarum medicinae) von 1523, in welcher zuerst von Paris quadrifolia ausführlicher die Rede ist. Die "brevis additio" zu dieser Schrift zeigt Beziehungen zu den alten unter dem Namen Herbolarius, Arbolayre etc. bekannten Kräuterbüchern; zur Erläuterung einzelner darin aufgeführter Pflanzen zieht Schroff auch die unlängst von Camus (siehe Archiv der Pharm. 225, 1887, p. 684) herausgegebene Schrift "Circa instans" herbei. Eine zweite Zugabe ist die Biographie eines ausgezeichneten Mediziners, Johannes Moibanus (1527—1562), der von 1858 an als Stadtarzt in Augsburg wirkte. Seinen Namen führte eine als allgemeines Gegengift viel genannte Mischung, welche namentlich auch das Kraut der Paris quadrifolia enthält.

Den Abschluss der Studie über diese Pflanze bildet eine sehr sorgfältige Aufzählung der von dem Verfasser benutzten Quellenschriften, worunter einige Seltenheiten, so dass die Arbeit nicht versehlen wird, bei allen denen die wohlverdiente Beachtung zu finden, welche sich gründlich mit der Geschichte der Medizin und Pharmacie beschäftigen.

'F. A. Flückiger.

Die synthetischen Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen von Dr. Karl Elbs, außerordentlicher Professor an der Universität Freiburg i. B. I. Bd., gr. 8°. Leipzig, 1889. Joh. Ambr. Barth.

Unter Synthese versteht der Verfasser des Buches "solche chemische Bildungsweisen von Kohlenstoffverbindungen, wobei Kohlenstoffatome. die vorher gar nicht oder nicht direkt miteinander verbunden waren, in Bindung treten". Diese engere Definition beschränkt zwar die in dem Buche abgehandelte Zahl der Methoden gegenüber der von der weiteren Definition, nach welcher unter Synthese die Erzeugung jeder relativ komplizierten Substanz aus einfacherer verstanden wird, erheblich, immerhin bleibt auch so das Gebiet, welches das Buch umfafst, ein recht weites und wird von dem Verfasser in folgende 5 Abschnitte geteilt: 1. Die Synthese mittels metallorganischer Verbindungen, 2. die Synthese mittels Cyanverbindungen, 3. die Synthese durch intramolekulare Umlagerung, 4. die Synthese durch Addition, 5. die Synthese durch Abspaltung. Von diesen Abschnitten finden die 4 ersten in diesem Bande des Buches ihre Erledigung. Das Werk bringt nun eine Zusammenfassung der in der Litteratur zerstreuten Methoden der synthetischen Darstellung der Kohlenstoffverbindungen in sehr zweckmäßiger Anordnung und Ausführung. Jede der Methoden wird in einer Weise besprochen, daß direkt darnach gearbeitet werden kann, und ferner bezüglich der Grenze ihrer Verwendbarkeit und ihrer theoretischen Bedeutung einer meist eingehenden Kritik unterzogen. Von großer praktischer Wichtigkeit sind ferner die genauen Litteraturangaben, welche zugleich Aufschluß über die in den betreffenden Arbeiten abgehandelten Verbindungen geben. Das Buch ist zum Studium und als Handbuch bei der Arbeit zu empfehlen.

Prof. Arthur Meyer.

Agrikulturchemische Analyse. Handbuch für Untersuchungslaboratorien und Hilfsbuch zu Unterrichtszwecken für Landwirte, Chemiker und Techniker. Von Dr. Ernst Wein. Stuttgart, Verlag von Max Waag. 1889.

Ein kleines handliches Werkchen, welches kurz gefast die Methoden wiedergibt, welche zur Zeit als maßgebend in den Untersuchungslaboratorien angenommen sind, wobei die Vereinbarungen der deutschen Agrikulturchemiker, der bayerischen Vertreter der angewandten Chemie etc. entscheidend für die Aufnahme der betreffenden Methoden in die "Agrikulturchemische Analyse" waren. Neben der Untersuchung der Bodenarten, der Düngemittel, der landwirtschaftlichen Futterstoffe und Ernteprodukte werden auch die Erzeugnisse der landwirtschaftlichen Nebengewerbe berücksichtigt. Kapitel 3 befast sich mit der Untersuchung der Milch und Molkereiprodukte, während das vierte und fünfte Kapitel der Untersuchung der Materialien und Produkte der Spiritusfabrikation und der Bierbrauerei gewidmet sind. Das sechste Kapitel behandelt die Untersuchung des Weines und Mostes und das siebente die des Wassers. Den Schluss des Buches bilden Vorschriften zur Bereitung der Lösungen für die Phosphorsäurebestimmung, für die Stickstoffbestimmung etc., verschiedene Tabellen und ein Sachregister.

Das Werk erscheint durchaus empfehlenswert und wird auch im pharmaceutischen Laboratorium, wo ja Untersuchungen aus einigen der behandelten Kapitel nicht selten sind, freundlich aufgenommen werden. Wie die Zuschrift an die hervorragendste pharmaceutische Zeitschrift beweist, wird auf Käufer aus pharmaceutischen Kreisen gerechnet; da hätte übrigens auch der Pflicht der Höflichkeit Genüge geleistet werden können, indem man im Titel des Werkes neben dem Techniker auch

den Pharmaceuten erwähnte.

Dr. Carl Jehn. Geseke.

# AUGUST NELL, CHEMNITZ,

Fabrik baumwollener Tricot-Schlauch-Binden.

Lieferant für Kriegsministerien, Krankenhäuser, Ärzte, Apotheker.

Bewährtes, unerreichtes Fabrikat.

Probesendungen bereitwilligst.

#### Den Herren Apothekern und Pharmaceuten zur Erheiterung empfohlen! Utile cum dulci.

- H. 3. Wunder der Uroscopie.
- ., 6. Eine alte Kamille.
- 7. Pharmaceutisch lyrische Klänge.
- " 8. Chem. und botan. Studienpoesien.
- " 9. Acotyledonisch. Musenklänge.
  - 10. Mediciners Thierstudien.
- " 11. Ausbildung angehender Apotheker.
- "12. Heirath mit Hindernissen.

Jedes Heft 50 Pf. Gegen Einsendung des Betrages erfolgt freie Zusendung.

Breslau. Maruschke & Berendt.

Buchhandlung.



Silberputz, bestes Putzpulver für alle Metalle, 6 mal prämirt u. in den meisten Apotheken eingeführt, empfehlen die ein Lüban i Sachson

Schlemmwerke in Löbau i. Sachsen.

Muster etc. kosten- u. portofrei.

Extr. Filiais Ph. G. II.

Extr. Filicis Ph. G. II.
Frisch bereitet.
Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a/Harz. [11]

#### [3] Einwickelpapiere,

eleg. Farben, 5 Ko. frei & 5. Oberwesel a. Rh. Fr. Reusch. Rhein- und Moselweine, eigenes Wachstum.

## <u>Neue antiseptische Zahnpasta,</u> neues antiseptisches Zahnpulver.

Wir beabsichtigen, unsere neuen Präparate, deren Hauptstoff bisher zu Zahnreinigungsmitteln nicht verwendet wurde, durch die Apotheken in den Handel zu bringen. Herr Dr. med. L. A. Weil, Hofzahnarzt in München, dem wir diese Präparate zur Prüfung übersandten, empfiehlt diese lt. einer im Zahnärztl. Wochenblatt No. 4 vom 27. Juli c. enthaltenen Besprechung und betont ganz besonders die desinficirenden und desodorirenden Eigenschaften derselben. Preis per Dutzend Dosen 4 Mk. 50 Pf., Verkaufspreis 80 Pf. per Stück.

S. Brechtel & Cie., Dental-Dépôt, Nürnberg.

Verlag v. B. F. Voigt in Weimar.

# Erd-, Mineralu. Lack-Farben,

ihre Darstellung, Prüfung und Anwendung. [24]

Zum Gebrauche f. Fabrikanten, Techniker, Farbwarenhändler, Maler, Anstreicher etc.

Vierte Auflage von Dr. Stanisl. Mierzinski, Fabriksdirektor. Mit 51 Holzschnitten, Geh. 10 Mark

Vorrätig in allen Buchhandlungen.

Zum Zwecke der Beseitigung der Misstände, welche sich aus der Benutzung verschiedener Regeln und Vorschriften für die nicht in dem amtlichen Arzeneibuch enthaltenen, aber gleichwohl thatsächlich gebrauchten Arzeneimittel in den einzelnen deutschen Apotheken mit Nothwendigkeit ergeben, hat sich der Vorstand des Deutschen Apotheker-Vereins entschlossen, ein

# Ergänzungsbuch (Supplement) zur nächsten Pharmakopöe

herauszugeben und setzt dabei voraus, daß dasselbe schon im Interesse der gleichen Beschaffenheit aller Arzeneimittel in sämtlichen deutschen Apotheken ganz allgemeine Benutzung finden werde. Dieses Werk wird im Selbstverlage unseres Vereins erscheinen und von dessen Pharmakopöe-Kommission unter Leitung von Herrn Dr. Vulpius bearbeitet werden, welch letzterer sich zur Übernahme dieser Arbeit und des damit verbundenen Vorsitzes der Pharmakopöe-Kommission lediglich deshalb hat bereit finden lassen, weil unser Vereinsvorstand beschlossen hat, den gesamten Reinertrag dieses Buches den Hinterbliebenen des um Pharmakopöe - Kommission SO verdienten Schlickum zuzuwenden. Es hat dieses Vorgehen unseres Vereins weder etwas Befremdendes, noch bietet es etwas Neues. Die American Pharmaceutical Association hat mit der Schaffung des "National Formulary of unofficinal preparations" ein Gleiches gethan und auch in Frankreich steht man auf dem Punkte, dem gegebenen Beispiel zu folgen. Man hat eben allerwärts erkannt, dass einheitliche Behandlung dieser Angelegenheit not thut und dass das Nebeneinanderbestehen verschiedenartiger Supplemente zur Pharmakopöe in einem und demselben Lande von Ubel ist. Nur ein gewissermaßen officiöses, von einer großen Korporation ausgehendes und von ihr zur Annahme und allseitigen Beachtung empfohlenes Werk Voraussichtlich wird unser Ververmag da Abhilfe zu schaffen. einssupplement siah keineswegs auf galenische Präparate beschränken, sondern auch Vegetabilien und Chemikalien, unter letzteren besonders auch die neueren Mittel, berücksichtigen. Was dieses Buch den Kollegen aber besonders sympathisch machen und zu seiner raschen Anschaffung in allen Apotheken führen wird, das ist der oben erwähnte humane Zweck, zu welchem der Reingewinn dieser Unternehmung verwendet werden soll.

Wir bitten deshalb auf das in Aussicht genommene Werk, welches wohl in keiner deutschen Apotheke entbehrt werden kann, uns Bestellungen baldgefälligst zugehen zu lassen, damit

die Höhe der Auflage festgesetzt werden kann.

Das Buch wird in gebundenem Zustande geliefert werden und voraussichtlich den Preis von Mk. 6,— nicht überschreiten.

Berlin SW. 12, Zimmerstr. 3/4.

Der geschäftsführende Ausschufs

des

Vorstandes des Deutschen Apotheker-Vereius.

## ARCHIV DER PHARMACIE.

#### Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XVI. Jahrgang, Bd. 227, Hft. 24. (3. Reihe, Bd. 27, Hft. 24.)

#### Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin. Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

#### Inhalt:

| A. Originalmitteilungen.  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|---|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| Th. Husemann, Ladanum und Laudanum (Schlufs)  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| B. Monatsbericht  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| O. Wallach u. A. Otto, Eine dem Kampfer isomere Verbindung  | Richards, Gegen nächtliche Incontinentia urinae  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Kosmetik für Arzte. Dargest. von Dr. Heinr. Paschkis, Docent an der Universität Wien  | Serbien. 1889 bis 1890. Herausgegeben von Emerich Krenn, Magister der Pharmacie  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Apotheker-Schematismus von<br>Österreich-Ungarn nebst den<br>okkupiertenLändern Bosnien<br>und Herzegowina, sowie der<br>Königreiche Rumänien und | Gaea, Centralorgan zur Verbreitung naturwissenschaftlicher und geographischer Kenntnisse. Herausgegeben von Dr. Herm. Klein 1145 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

Ausgegeben den 31. Dezember.

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2-3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. - Ladenpreis für den Jahrgang 18 M.

### Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z., 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des "Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

# AUGUST NELL, CHEMNITZ,

Fabrik baumwollener Tricot-Schlauch-Binden.

Lieferant für Kriegsministerien, Krankenhäuser, Ärzte, Apotheker.

Bewährtes, unerreichtes Fabrikat.

Probesendungen bereitwilligst. 

### von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

#### Fabrik und Lager

sämtlicher Gefäße u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

#### Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäße.

[8] Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franko.

## ARCHIV DER PHARMACIE.

27. Band, 24. Heft.

#### A. Originalmitteilungen.

#### Ladanum und Laudanum.

Ein Beitrag zur Geschichte der Arzeneimittel, von Prof. Th. Husemann in Göttingen.

(Schlufs.)

Die angeführten deutschen Schriften sind zum Teil nicht als von gelehrten Ärzten ausgegangen zu betrachten. Bei den gelehrten deutschen Ärzten zu Paracelsus Zeit, namentlich den Herausgebern griechischer Ärzte, war bestimmt die Form Ladanum häufiger in Gebrauch. Daßs man aber auch in diesen Kreisen schwankte, das bezeugt ein berühmter Zeitgenosse des Paracelsus, der Arzt und Botaniker Otto Brunfels, indem er in seinem Onomasticon medicinae (9.3) sagt: Ladanum ita pronunciandum censeo, non laudanum neque lapdanum, und damit die Schreibweise Ladanum in Schutz gegen die beiden Nebenformen nimmt.

Die vorstehende Zusammenstellung liefert reichliche Belege für die Thatsache, daß die Bezeichnung laudanum in medizinischen Schriften des Mittelalters bis in die Zeit des Paracelsus hinein und über dieselbe hinaus eine sehr gebräuchliche war. In Italien war sie geradezu die ausschließliche. Ihr Ausgangspunkt war Salerno, zu einer Zeit, wo die Schule bereits mit der arabischen Medizin vertraut war, und das gleich-

Möglicherweise zielt der Tadel der Aussprache "laudanum" geradezu auf Paracelsus, da Brunfels vermutlich Paracelsus 1527 in Basel, wo B. 1530 Doktor wurde, gehört hat. Das Onomasticon ist 1534, in Brunfels' Todesjahre, also während der Glanzperiode von Paracelsus Wirksamkeit, in Straßburg gedruckt. Vergl. über Brunfels Biogr. Lex. I, p. 598.

zeitige Auftreten bei dem Übersetzer der arabischen Ärzte. Gerardus von Cremona, liefs die Frage aufwerfen, ob nicht von den Arabern aus die Form in die mittellateinische Schriftsprache übergegangen sei. macht jedoch von vornherein der Umstand, dass Constantinus Afer. der in Salerno die arabischen Schriftsteller zuerst kennen lehrte, die griechische Form hat, dies zweifelhaft. Bei den arabischen Schriftstellern existiert übrigens auch keine an laudanum erinnernde Form, man findet hier wie im Persischen lådan oder ladan, für die Pflanze auch lidun, nie aber laudan oder ludan. 1 Es ist somit wohl kaum etwas anderes anzunehmen, als daß laudanum eine vulgäre Form war. die dann auch in die Wissenschaft eindrang. Vielleicht ist sie durch die im Orient handeltreibenden Venetianer oder Genuesen von den griechischen Inseln eingeführt. Dafür spricht eine Stelle in den Glossen des Platearius zu dem Antidotarium des Nicolaus, wo es heißt: "nominatum est laudanum ab illa herba unde colligitur, quae in cipro vocatur laudani". Ist sie wirklich durch den Handel vermittelt, so läfst es sich auch erklären, warum sie gerade in die Apotheken eindrang, so daß Matthiolus den Ausspruch thun konnte: ladanum sei das laudanum der Offizinen. Es waren übrigens nicht bloß die Apotheken Italiens, wo das Mittel so hieß. Es konntenicht fehlen, daß, indem Mesuë's Grabadin und Nicolaus' Antidotarium im ganzen Mittelalter die Richtschnur der Apotheker in den civilisierten Ländern bildeten, auch deren Nomenklatur und mit dieser eben das Wort Laudanum in den Besitzstand der Pharmazeuten überging. Mit Unrecht will Eagle den Ausspruch von Matthiolus auf Italiens Anotheken beschränken. Es würde das nur möglich sein, wenn Matthiolus überhaupt nur in Italien gewirkt und dort allein die Apotheken kennen gelernt hätte. Aber Mattioli<sup>2</sup> hat einen großen Teil seines Lebens in Deutschland bezw. Österreich zugebracht. Er siedelte 1552 als Arzt des Erzherzogs Ferdinand nach Prag über und wurde später sogar Leibarzt des Kaisers Maximilian. Das war aller-

<sup>1</sup> Lâdan الاخرى z.B. bei El Baithar od. Leclerc, III, p. 214. Der Name lâthan الاخرى in Sontheimer's Ausgabe ist Flüchtigkeitsfehler. Über die Namen des Ladanum in semitischen Sprachen s. Gesenius Handwörterb. über das Alte Testam. (1886), p. 425, unter نام (lad.).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Über Mattioli, wie der berühmte Kommentator des Dioskorides wirklich heifst, vergl. Biogr. Lex. IV, p. 168.

dings 8 Jahre nach dem Erscheinen der ersten italienischen Ausgabe, (1544), aber diese enthielt auch den betreffenden Passus nicht und dieselbe brauchte ihn auch nicht zu enthalten, denn laudano war eben der gewöhnliche italienische Name für ladanum und es hätte gar keinen Sinn gehabt, die allgemein gebräuchliche Benennung auf einen Apothekernamen einzuschränken. Matthiolus fügt sogar im Texte, da wo er ladano schreibt, in Klammern gewissermaßen als Entschuldigung ein "verbi gratia" hinzu. Erst in den späteren lateinischen Ausgaben erscheint der Passus "laudanum officinarum". Laguna's 1 spanischer Übersetzung hat offenbar der lateinische Kommentar zu Grunde gelegen. Der Zweifel Eagle's, dass in Spanien der Name in den Anotheken gebräuchlich war, ist allerdings berechtigt. Die Droge heißt in Spanien lábdano und ládano. Die beiden ältesten spanischen Pharmakopöen, welche dieselbe enthalten, haben beide Formen sowohl für die spanische als für die lateinische Benennung,2 die neueste spanische Pharmakopöe nur

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Über Andrés a Laguna (Lacuna), geb. 1490, † 1540, der übrigens auch zeitweise in Deutschland und in den Niederlanden sich aufhielt, vergl. Biogr. Lex. II, p. 587.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Beide Bezeichnungen finden sich in den Pharmakop, von 1797 und 1803; doch ist das offizinelle Labdanum nicht das griechische Ladanum, sondern ein extraktives Harz, durch Kochen der Zweigspitzen von Cistus ladaniferus L., also aus der spanischen Pflanze gewonnen, wie solches auch die neueste spanische Pharmakopöe aufführt. Die Pharmacop. Hisp. von 1803 und 1817 haben ein Ladanum purificatum mit folgender Vorschrift: "Rp. Ladani s. resinae Cysty (sic) impuri quot volueris. In frustula redige, et in quantitate aquae ferventis immitte donec mollescat, et quasi massam emplastricam liquidam appareat; postea fortiter agita, et dum fervet, per setaceum trajice, spatula lignea movendo, manibusque comprimendo. Post refrigerationem resina aqua supernatans, malaxa, et in cylindros seu in massam serva. Usus externus." Es ist ein Bestandteil von zwei Pflastern, des Emplastrum de storace stomachicum und des Emplastrum picis nigrae regium, welche beide auch in Pharmacopoea Matritensis von 1762 sich finden, welche p. 18 unter den Harzen und eingedickten Säften Labdanum v. Ladanum aufführt, ohne jedoch über Provenienz und Beschaffenheit des letzteren Auskunft zu geben. Das hier offizinelle Emplastrum picis nigrae regium ist kein altes Pflaster, sondern ein Bestandteil der Geheimkuren des Priors von Chabrières gegen Brüche, welche Ludwig XIV. ankaufte (vergl. Hermann-Boecler, Cynosura Mat. med. I. 677 (1726).

ladano. Die Angabe bei Matthiolus bezieht sich offenbar auf deutsche oder österreichische Apotheken. Daß aber in Wirklichkeit in Deutschland zur Zeit des Paracelsus das Ladanum in den Apotheken Laudanum hieß, dafür ließe sich ein direkter Beweis ließern. Es wird dieselbe durch Euricius und Valerius Cordus¹ in ihrem Kommentare zum Dioskorides, dessen Abfassungszeit vor diejenige des Matthiolischen Kommentars fällt, da Euricius schon 1535 und Valerius Cordus 1544 starb, bezeugt. Dort heißt es ausdrücklich: "Hodie verum in pharmacopoliis laudanum". In etwas späterer Zeit bezeugte dies auch die Anwendung des Wortes durch Ryff in seinen für Apotheken bestimmten Schriften und noch später der Uebergang der Bezeichnung in die Taxe von Augsburg (1582), obgleich zu dieser Zeit auch das Laudanum Paracelsi bereits in den Apotheken war.

Unter diesen Umständen ist es ganz undenkbar, daß Paracelsus die Benennung laudanum für das als Arzeneimittel in seiner Zeit viel benutzte und häufig verordnete Harz nicht gekannt habe. Denn Ladanum war in der That, wenn auch kein großes, doch ein oft gebrauchtes Arzeneimittel. Zwar waren manche Anwendungen desselben mit der Zeit wieder abgekommen, aber andere hatten sich seit Dioskorides gehalten, andere waren später aufgetaucht und bestanden zur Zeit des Paracelsus noch. In der griechischen und römischen Medizin tritt es zuerst vorzugsweise auf als Bestandteil die Vernarbung fördernder Pflaster, sog. Emplastra epulotica, von denen zwei bei Galen aufbewahrte Vorschriften, die eine von Andromachus dem Jüngeren,2 dem Sohne des bekannten Erfinders des Theriak, das andere von Kriton, einem häufig von Galen benutzten Schriftsteller über Arzeneimittel, geradezu den Namen διά λαδάνου führen. Eines der ladanumhaltigen Pflaster Kriton's findet sich noch im 6. Jahrhundert bei Aëtios, und selbst bei Nicolaus Myrepsos findet sich 600 Jahre später ein ladanumhaltiges Emplastrum nigrum dictum Sotirichi Azaniti als ein bei Gladiatoren gebräuchliches Heilpflaster, das auch bei vergifteten Wunden gebraucht wurde. In die abendländische Medizin des Mittelalters sind

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Über die beiden Cordus vergl. Biogr. Lex. II, p. 77, 78. Der Kommentar zum Dioscorides bildet einen Anhang zu der Ausg. des Dioscorides von Walther Ryff, wo die bezügliche Stelle p. 462 sich findet.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Über Andromachus d. J., welcher drei Bücher über Arzeneimittel schrieb, deren erstes die äußerlichen Medikamente behandelte, vergl. Biogr. Lex. I, p. 141.

aber ladanumhaltige Emplastra epulotica nicht übergegangen; dagegen galt zur Zeit des Paracelsus das destillierte Oleum Ladani als ein die Erzeugung guter Narben bedingendes Mittel, von dem es bei Ryff heifst: "Den schwarzen scheutzlichen wundzeichen oder maalen, gibt es eine schöne Farb, und macht sie der andern Haut gleich". Ebenso frühzeitig wie der Gebrauch als Epuloticum war die Anwendung des Ladanum als Beförderungsmittel des Haarwuchses sowohl bei frühzeitigem Ausfallen der Haare als zur Erzeugung des Bartwuchses. Die Indikationen, welche in dieser Beziehung von Galen ziemlich eingeschränkt wurden, so daß er das Ladanum für untauglich bei Alopecie und Ophiasis erklärt, wurden später von Aëtius und Alexander von Tralles erweitert. Ein aus Ladanum mittels Myrthenöl und Wein dargestelltes Macerat von Honigkonsistenz bei dem letztgenannten Schriftsteller wird ebenfalls mit dem Namen διά λαδάνου belegt. Aëtius gibt an, dass Rosen und Ladanum in altem Weine zuweilen nicht bloss den Haarwuchs stärken, sondern auch die Haare schwarz färben. Diese Art der kosmetischen Anwendung ging auf die Araber und auf die Salernitaner über und war zur Zeit des Paracelsus allgemein verbreitet. Matthiolus berichtet uns, dass bei den "Unguentariis" überall ein wohlriechendes Haaröl aus Ladanum vorrätig gehalten wurde. das sie aus 1 Pfund Ladanum purificatum, 6 Unzen Rosenwasser und 4 Unzen Mandelöl bereiteten. Ein ähnliches Öl diente auch zur Zeit. des Constantinus Africanus zu Einträufelungen bei Ohrenschmerzen. Beide Indikationen hatte zu Paracelsus Zeit auch das Oleum Ladani destillatum, das nach Ryff "die wurzel der Haar sterckt und sie von ausfallen behallt, solcher ursach halb auch dem graven Haar wehrt". Auch als Kosmeticum der Haut galt Oleum Ladani destillatum (reinigt hinweg die schiffer und schuppen). Von der Salernitaner Schule oder von den Arabern aus war die Anwendung des Ladanum zu Magenpflastern allgemein geworden. Im 13. Jahrhundert beschrieb Actuarius unter dem Namen Kopton und Euodes verschiedene Formen ladanumhaltiger Emplastra stomachica; ebenso hat Nicolaus Myrepsos mehrere Magenpflaster, darunter ein Emplastrum stomachicum admodum laudatum mit "Ladanum bonum", dem sich ein "Emplastrum ad jecorariam dysentoriam jecori impositum" an-Die bei weitem größte Verbreitung haben aber jedenfalls die reiht. beiden Emplastra diaphoenicon (diafinicum) des Mesuë jun., denen auch die deutschen Pharmakopöen im 16. Jahrhundert den Einlass nicht

versagen konnten, gefunden. Sie wurden zu Paracelsus Zeit, wenn der Magen drückte, oft genug angewendet. Auch Einreibungen mit Ladanum waren im Mittelalter bei Magen- und Leberkrankheiten gebräuchlich. So ist das Ladanum bei Actuarius ein Bestandteil des Oleum nardinum, das er zu derartigen Einreibungen, aber auch als Zusats zu diversen Pflastermassen empfahl. Doch kann nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden, dass man diese Einreibungen noch zur Zeit des Paracelsus gebrauchte; denn wenn auch die meisten Angaben über Wirkung und Anwendung, wie sie sich bei Galen und Dioskorides finden, in größeren Werken des 16. und 17. Jahrhunderts, wie in den Kommentaren des Matthiolus u. a. zum Dioskorides, in der Schröder'schen Pharmakopöe, zum Teil verbotenus reproduziert werden, ist damit nicht gesagt, dass die einzelnen Formen auch wirklich von den damaligen Ärzten in praxi gebraucht wurden. Nur da, wo bestimmte Angaben oder Arzeneiformen aus der Zeit des Paracels us oder unmittelbar vor oder nach demselben existieren, ist der wirkliche Gebrauch als konstatiert anzunehmen. Für Einreibungen gegen Unterleibsaffektionen fehlen Belege aus der Paracelsischen Zeit; auch von dem destillierten Öle findet sich bei Ryff nur die Angabe, daß es "über dem nabel gesalbet den Harn treibt, und hat einen sehr lieblichen guten geruch". Dagegen finden sich Belege für die gynäkologische Verwendung, und zwar sowohl in Form der durch Dioskorides empfohlenen Mutterzäpfchen, die Platearius bei Senkungen oder Erkältung der Gebärmutter besonders rühmte, weil sie das Organ kräftigten und die Konzeption unterstützten ("valet ad eandem matricem confortandam et conceptum adjuvat"), als derjenigen der Suffumigationen bei sog. Praecipitatio matricis, die ebenfalls zuerst bei Platearius auftraten. Denn es heißt bei Ryff vom destillierten Ladanumöl: "Die weiber, damit von unten auff gebehet und umb die geburtglider gesalbet, führt aus die Aftergeburt oder Kindsbündelein. Mutterzäpflein davon bewegt, und in die geburtglider gethan, weicht alle verhartung der beermutter". Dagegen sind die Ladanum bei Katarrhen und die Inhalationen aus der Salernitaner Schule bis zum Zeitalter des Paracelsus wohl ebensowenig wie ein auf den Kopf zu legendes Emplastrum ad caput destillatione laborans des Myrepsos in Gebrauch geblieben. Vom Oleum Ladani destillatum sagt Ryff, dass es, wenn man das Haupt damit bestreiche, den Schlaf bringe, erwähnt aber nichts von den antikatarrhalischen Wirkungen einer derartigen Einreibung. Im allgemeinen

Gebrauch war dagegen zu Paracelsus' Zeit und auch später die von der Alipta muscata des Nicolaus von Salerno vorbereitete, aber erst später allgemeiner gebräuchlich gewordene Verwendung als gestaltgebendes und Unterstützungsmittel in pestwidrigen Räucherungsformen, wie sie inshesondere die Poma Ambrae darstellen. Zu den offizinellen Räuchermassen der Augustana, deren bereits oben gedacht wurde, kommt bei Zwelffer1 noch eine Taeda aromatica mit Ladanum, Mastix und Olibanum, von welcher er sagt, daß er und andere 1628 in den Lazaretten zu Augsburg in der Pest dieselbe als Präservativ gebraucht hätten. Diese bezoardische Verwendung des Ladanum war offenbar zur Zeit des Paracelsus ganz allgemein und die allerbedeutendste. Aber aller Wahrscheinlichkeit nach benutzte man derartige Räucherungen zur Zeit des Dämonenglaubens nicht blofs zur Abhaltung der Pest, sondern auch zur Austreibung der Teufel, zu welchem Zwecke bereits Jahrhunderte früher Myrepsos eine ladanumhaltige, mit dem Namen des alttestamentlichen Restaurators des israelitischen Reiches Esra (Esdra) gezierte und angeblich in der babylonischen Gefangenschaft erfundene, Räucherung<sup>2</sup> angegeben hatte, bei deren Bereitung man die sieben Vokale des griechischen Alphabets fortwährend zu sprechen hatte, um der Mischung die hohe Kraft beizubringen, zur Zeit des abnehmenden Mondes alle Teufel zum Teufel zu jagen. Von diesem Gebrauche abgesehen, welcher den Ärzten weniger als der Geistlichkeit zu gute kam, wurde Ladanon zur Zeit des Paracelsus häufig genug angewendet als Mittel gegen Zahnschmerz und insbesondere gegen wackelnde Zähne und in Form von Pillen, sei es geradezu als Pilulae de Ladano gegen verschiedene Affektionen, sei es als gestaltgebender Zusatz für Pillen aus anderen, mehr aktiven Substanzen, wozu sich Ladanum um so mehr qualifiziert, als, wie Schroeder3 das in seiner Pharmakopöe geradezu betont, dasselbe durch einfaches Kneten mit den Fingern leicht

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Animadversiones in Pharm. August. Nürnberg 1693. Vergl. über Zwelfer Biogr. Lex. VI, p. 384.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Das betreffende Mittel, dessen Wirksamkeit übrigens davon abhängt, daß derjenige, welcher es anwendet, nicht weiß, von wem es verfertigt werde, und daß derjenige, der es macht, nicht weiß, was er macht, trägt außer dem Namen Esra's, der vielfach in Benennungen spätgriechischer Arzeneiformen vorkommt, noch die an das Kyphi der Ägypter erinnernde Benennung Cyphaea.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Pharmacop. med. chym. s. Thesaur. pharmacol. (Ed. IV, Ulm 1655) l. IV, p. 388. Über den Verf. vergl. Biogr. Lex. V, p. 384.

in die Form zusammenhaltender Kügelchen gebracht werden kann. Ladanumpillen wurden im 16. Jahrhundert gegen alle diejenigen Leiden gebraucht, gegen welche man in früherer Zeit andere Formen zu geben pflegte. So hatte man die Gebärmutterleiden nicht bloß mit Ladanumpessarien und Suffumigationen zu beseitigen versucht, sondern auch innerlich mit Ladanum, und ebenso wurde bei Katarrh der Nase und Athemwerkzeuge innerlich Ladanum verabreicht, das man außerdem auch da intern applizierte, wo früher schon die Pillenbehandlung üblich war, nämlich bei Kardialgie, Kolik, Magenkatarrh und Leberaffektionen. Die von Ryff der Vergessenheit entrissenen Pilulae Alhandal des Mesuë fanden in Deutschland viel Beachtung und wurden, allerdings wohl erst nach Paracelsus' Tode, sogar Lieblingsmittel berühmter Ärzte des 16. Jahrhunderts, z. B. von Gregor Horst, der sie besonders bei Koliken von großer Wirksamkeit fand. Die Ladunumpillen des bekannten Crato von Krafftheim, 2 aus Bdellium und Ladanum gefertigt. welche dieser nach dem Zeugnisse von Schröder bei Magenkatarrh mit Erfolg gebrauchte, stammen ebenfalls aus der Zeit nach Paracelsus' Ableben. Auch das Oleum Ladani destillatum wurde nach Ryff innerlich gegeben, und Wein als Mittel gegen Metrorrhagie und zusammen mit Oleum Storacis destillatum gegen "Husten. Brustsucht und böse flüssige Schäden". Immerhin aber war Ladanum ein so bekanntes Medikament, dass es wohl kaum anzunehmen ist, dass Paracelsus bei seinen Studien dasselbe nicht unter dem in den Apotheken üblichen Namen laudanum verordnen gesehen oder beziehungsweise selbst verordnet hat. Es kann daher von der Erfindung eines neuen Namens seinerseits in diesem Falle nicht die Rede sein. Eine Selbständigkeit der Benennung könnte überhaupt nur dann angenommen werden, wenn in den Schriften des Paracelsus ausdrücklich hervorgehoben würde, daß er das Wort als "Ruhmesmedizin", von laudare, abgeleitet wissen will. Das Laudanum ist ihm eine Ruhmesmedizin geworden, aber keine der Paracelsischen Schriften enthält die geringste Spur einer darauf bezüglichen Bemerkung. Dass Paracelsus eine große Anzahl früher gebräuchlicher

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Über den "deutschen Äsculap" Gregor Horst (1578 bis 1636) vergl. Biogr. Lex. III, p. 282. Die koloquintenhaltigen Pilulae de Ladano desselben s. b. Schröder I, p. 256, wo sie nach Horst's Observ. I. 4, obs. 11 mitgeteilt sind.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Crato war bei Paracelsus' Tode erst 22 Jahre alt. Vergl. über denselben Biogr. Lex. II, p. 102.

Worte in anderem Sinne anwendet, dafür bedarf es weder eines Beweises noch eines Beleges. Er hat neue Worte erfunden, hat aber auch andere umgedeutet.<sup>1</sup> In Bezug auf Umdeutung des Wortes laudanum hat er übrigens im Mittelalter schon Vorgänger. Wir finden bei Konrad von Megenberg<sup>2</sup> in der Stelle: "lôröl daz zu latein laudanum heißst" eine unfreiwillige Umdeutung, da hier offenbar "laurinum" mit laudanum verwechselt worden ist. Nach Dieffenbach's Glossar existiert aber noch eine zweite Umdeutung in einem aus dem 14. Jahrhundert stam-

"Sicher fand sich bisher keiner unter den Menschen, obschon Manche mit haarsträubenden Ansichten hervorgetreten sind, der es gewagt hätte, andere Elemente oder mehr aufzustellen, oder welcher mehr fremde Wörter gebildet hat, als der extatische Paracelsus. Ja er hat hierdurch eine heillose Verwirrung hervorgerufen, und er wollte die wohl erfundenen Theoreme aller Alten vernichten, wenn er dem Mercurius zuschreibt, was dem Wasser eigentümlich ist, welche beide in Dampf oder Rauch übergehen und in die Höhe erhoben werden, dem Schwefel, was der Luft gebührt, dem Salze, was der Erde zugeschrieben wird und in Asche zerfällt. Ich übergehe, dass er auch oft das Feuer Salz und Balsam nennt, oder den Schwefel Balsam, Liquor, Sal, oder Mercurius, mitunter auch das Salz Balsam oder Mercur nennt. Aber da ja auch nach dem Worte Gottes vor allem nur vier Elemente als bestehend angenommen werden können, brauche ich diesem Plappermaul (blatero) und seiner des Verstandes, der Pietät und der Vernunft baren, vor Wut nach Neuerungen wahnsinnigen Sekte nicht weiter zu antworten."

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Die Umdeutung älterer Benennungen und die Aufstellung neuer Termini ist ja gerade dasjenige, was die Anhänger der alten Schule dem Paracelsus zum höchsten Vorwurfe machten. Es ist das der wesentliche Inhalt der Gegenschrift des Thomas Erastus, dass er mit Phrasen und Vokabeln die Sache so einhülle, dass nur wenige das deuten könnten. was ihnen in der Form eines Rätsels geboten werde. Vergl. Melchior Adam, Vit. Germ. Medicorum, p. 34. Wie weit Paracelsus' Umdeutungen gingen, erhellt z.B. durch den von Thurneysser verbürgten Gebrauch des Wortes Anasarca für die gegen Wassersucht gebräuchliche Bistorta. Es sei gestattet, hier die Worte eines der Verfasser der ersten Kölner Pharmakopöe, des Bern, Dessennius von Cronenburg, in einer lateinischen Streitschrift gegen den Paracelsisten Feder von Rodach. Phaedro Rhodochaeus genannt, über Paracelsus' renovierende Ausdrucksweise selbst in Bezug auf die gewöhnlichsten Dinge in Übersetzung zu citieren. Die Stelle, welche sich auf p. 55 der Schrift (Medicinae veteris et rationalis defensio. Col. 1573) findet, liefert zugleich einen vorzüglichen Beitrag für die Art und Weise der wissenschaftlichen Polemik des 16. Jahrhunderts:

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> a. a. O. p. 363, 22.

menden botanischen Manuskripte der Darmstädter Bibliothek, wo laudanum = nortmann, d. i. Verbascum Thapsus L., gesetzt wird, wobei vielleicht der filzige Überzug der genannten Königskerze mit dem Überzug der Ladanumpflanze, möglicherweise auch die Anwendung beider zum Haarfärben, die Ursache dieser Umdeutung sein kann.

Paracelsus hat die Bereitung seines Laudanum selbst geheim gehalten und bei der Darstellung des zusammengesetzten opiumhaltigen Präparates, auf welches man später allgemein diese Benennung anwandte. den Namen Laudanum nicht einmal genannt. Da wo dieses sich findet. hat er es so gebraucht, dass man kaum zweifeln kann, er meine geradezu das Ladanum. Es kann daher auch nicht auffallen, daß derjenige Mann, der sich im 16. Jahrhundert am vertrautsten mit den Werken des Paracelsus gemacht hat, geradezu der Ansicht gewesen ist, daß der medizinische Reformator an verschiedenen Stellen wirklich unter Laudanum Ladanum verstanden habe. Es ist dies Johannes Huser. der kurfürstlich kölnische Rat, welcher auf Befehl des damaligen Kurfürsten Ernesti von Köln Paracelsus' Schriften sammelte und Gedrucktes und Ungedrucktes zu einer Gesamtausgahe vereinigte, die allerdings fast 50 Jahre nach Paracelsus' Tode 1589/90 in Basel erschien. Vermutlich geht auf diesen Mann, den Melchior Adam<sup>1</sup> ausdrücklich als einen der wenigen bezeichnete, welche die Schriften des Paracelsus verstanden, die anzügliche Bemerkung des Lexikographen Bruno. daß diejenigen hallucinierten, welche das Laudanum mit dem Ladanum konfundierten. Wenn aber Huser in dem Register zu Paracelsus' Schriften, und zwar in verschiedenen Bänden, für einzelne Stellen Ladanum sive Laudanum anführt, so ist, mag er mit dieser Identifizierung Recht haben oder nicht, doch der Beweis geliefert, dass ein Kenner des Paracelsus aus dem 16. Jahrhundert und gleichfalls auch ein Anhänger desselben nicht daran dachte, dem Worte Laudanum diejenige Etymologie beizulegen, die von anderen Paracelsisten demselben angedichtet wurde. Betrachtet man aber die Stellen genauer, so wird man viele Momente finden, welche den angeblichen Irrtum Huser's, wenn es einer ist, doch als einen höchst verzeihlichen erscheinen lassen.

Die Mehrzahl dieser Stellen findet sich in dem zweiten Buche de morbis ex tartaro, welches Huser im dritten Teile der Gesamt-

Vitae Germanorum Medicorum. Heidelberg 1620. In der Vita Theophrasti Paracelsi p. 34.

ausgabe nach dem Manuskripte von Johannes Montanus u. a. abdrucken liefs, und welcher aller Wahrscheinlichkeit nach auf Kollegienheften beruht, welche aus Basel aus der Zeit der Professur des Paracelsus stammen, ehe dieser seine berühmte Laudanumkur an dem Kanonikus Cornelius von Lichtenfels vollzog und dadurch in den bekannten bösen Handel mit der Baseler Obrigkeit gerieth, der ihn zum unfreiwilligen "Landfahrer" machte. Man könnte derartigen Kollegienheften die Authenticität und die Berechtigung, bei streitigen Fragen mit benutzt zu werden, abstreiten; indessen finden sich im fünften Teile einzelne Scholien, welche Huser aus Paracelsus' eigener Handschrift hat abdrucken lassen und welche, wenn auch nicht dem Wortlaute, so doch dem Sinne nach, so vollständig jenen Kollegienheften entsprechen. dass wir beide als gleichwertig anzusehen haben. Zu bemerken ist, daß an einer Stelle (V. 218) der Paracelsus' eigenhändigem Manuskripte entnommenen Stellen auch geradezu "ladanum" gedruckt ist. während 20 Zeilen drüber "Laudanum purum" steht. Da das Register hier ebenfalls beide Formen hat, ist es nicht zu bezweifeln, dass Paracelsus beide Schreibweisen angewendet hat, und es kann daher gar kein Zweifel mehr darüber sein, daß Paracelsus bei dem Gebrauch des Namens Laudanum für eine oder mehrere bestimmte Arzeneiformen offenbar von der Nebenform des griechischen Harzes ausgegangen ist. Dass er aber an einzelnen Stellen das letztere wirklich gemeint, wie Huser annimmt, ist zwar nicht mit Bestimmtheit zu sagen, aber Gründe, welche dafür sprechen, sind ganz gewiß vorhanden. Es ist in erster Linie bemerkenswert, an wie vielen Orten Paracelsus zu dem Wort laudanum einen Zusatz, der auf Reinigung hindeutet, macht, der sehr schwer zu begreifen ist, wenn es sich um ein zusammengesetztes opiumhaltiges Extrakt handelt, dagegen völlig auf das Ladanum passt, das, so lange es überhaupt in medizinischem Gebrauch gewesen ist, auch eine Reinigung nötig machte. Schon Plinius<sup>1</sup> erzählt, daß das Ladanum verfälscht werde, und zwar mit Myrthenbeeren und Thierexkrementen. Platearius gibt an, dass durch Einmischen von Ziegenmist und anderen Pulvern das Laudanum des Handels so verfälscht sei, dass in 10 Pfund kaum 2 Unzen reines Ladanum vorhanden sei. Diese Angabe wird

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Histor. natur. l. XII c. 17, wo dem Ladanum ein "odor ferus, et quodammodo solitudinem redolens" zugeschrieben wird.

dann nach der angegebenen Quelle in vielen mitteralterlichen Büchern, u. a. von Konrad von Megenberg, wiederholt. Bei fast allen Autoren dieser Zeit findet sich daher auch ein Zusatz, der auf Reinigung hindeutet. Zu der kostbaren Alipte muscata schrieb Nicolaus Salernitanus Laudanum purissimum vor; auch bei Platearius ist. wie bereits oben bemerkt, von Laudanum purum die Rede. Myrensos fordert ein "Ladanum bonum". Dafs das Ladanum zu Paracelsus' Zeit nicht besser beschaffen war als im Mittelalter, das bezeugen Matthiolus und Ryff; ersterer hält es für nötig, geradezu ein Haus in Venedig zu bezeichnen, von welchem man allein echtes Ladanum beziehen könne; Ryff sagt im Destillierbuch, "daß gemeynglich unser Laudanum, so du ein pfund kaufest, bei dem dritten theyl Sand ist". Das ursprünglich in Broden oder Massen nach Westeuropa gekommene Ladanum erschien später in Gestalt von Schneckenhäusern, wurde aber davon nicht reiner; und vielleicht war schon zu Paracelsus' Zeit die Betrügerei im Gange, deren die Pharmacopoea Augustana von 1622 (f. 8) gedenkt, daß wenig Ladanum mit Ziegenkot und schwarzer Erde in ähnliche Formen zusammengeknetet wurde. ("Pasta ex caprino stercore admixto et pulvere nigro ejus formam aemulatur, verum id quod resinosum non est, adulteratum est.") Dafs es auch später nicht anders geworden ist, wissen wir in erster Linie durch Tournefort,1 der auf Kreta2 das Zusammen-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Reise nach der Levante, Nürnberg 1676, Bd. I, p. 99.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Es ist auffällig, daß im Altertum und im Mittelalter nur Cypern, nicht Kreta, als Ort der Gewinnung des Ladanum angegeben wird, während jetzt Kreta weit mehr Ladanum produziert als Cypern. Nach Bentlev und Trimen (Medicinal Plants, Vol. I, T. 24) liefert Creta jährlich 6000 Pfund, Cypern nur 2500 bis 2800 Pfund. Nach den interessanten Mitteilungen von Thiselton Dyer (Pharm. Journ. Transact. 1885, Nov. 7, p. 386) über die gegenwärtige Ladanumgewinnung auf Cypros, welche sich auf briefliche Notizen von H. L. Thompson auf Paphos stützen, ist die Produktion daselbst jetzt auch weit primitiver, indem man nicht das von den Kretensern benutzte eigentümliche Instrument Ergasterion, sondern höchstens an einem Stock befestigte Baumwolltücher zum Abwischen der Ladanumpflanze, die jetzt dort Sistargah heißt, benutzt. Das weiche cyprische Ladanum wird entweder von den Glocken oder von den Bärten und langen Haaren der Ziegen abgekämmt, und die Angabe der Alten, dafs das cyprische Ladanum das beste sei, ist jetzt nicht mehr giltig, vielmehr ist es jetzt vorwaltend "Ladanum de barba", es enthält fast constant Ziegenhaare, welche schon Plinius als Beimengung des

kneten des mittels des sog. Ergasterion¹ von der Cistuspflanze entnommenen und von den Riemen abgekratzten mit schwarzem Sande, der in der Nähe der Gewinnungsstelle vorhanden sei, konstatierte. Wenn man daher bei Paracelsus die Bezeichnungen "laudanum purum" (Opp. III. 309, 311, 316; V. 218, 231, 246) oder "laudanum praeparatum" (III. 261; V. 231) oder "laudanum purum s. depuparatum" (III. 316) liest, wird man gewiß zuerst auf die Idee kommen, ob es sich hier nicht um laudanum handelt. Man wird aber dann noch mehr getrieben durch die eigentümliche Rechtfertigung, welche für die Bezeichnung purum (Op. III. 311) gegeben wird. Es heißt dort in jenem verwunderlichen Mischmasch von Latein und Deutsch, dessen sich Parnacelsus bekanntlich in seinen Kollegien bediente: "non et quod cortices und spänlein darvongehn², sed quando purum ab impuro separatur, scilicet quod in liquorem transit; sic de thure, mastice, mumia intellige,

Harzes, doch nur des afrikanischen (!), erwähnt. Die feine Erde, welche man auf Kreta zusetzt, ist auch in Cypern vorhanden und diente zu Pococke's Zeit zur Darstellung des Ladanum in testis. Man gebraucht es dort nur zu Pflastern gegen Rheumatismus und als Riechmittel. Der Glaube, dafs Riechen von Ladanum gegen die Pest schütze, war im vorigen Jahrhundert auf Cypros allgemein.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Eine Beschreibung des eigentümlichen Instrumentes der Kretenser findet sich schon bei Pierre Belon (Observations, f. 15, Anvers, 1555), der es als einen mit ledernen Riemen besetzten Rechen schildert (il a le fust comme celui d'un rasteau lequel ils garnissent de plussieurs conroys de cuir qui n'est pas conroyé, qui sont pendantes au dict instrument). Vermutlich hat Platearius dasselbe schon gekannt; es heißt bei ihm: habitantes cum quibus dam chordis herbam percutiunt et sic corrigiis humiditas illa conviscatur. Zu der Abbildung des Instruments bei Tournefort hat Thiselton Dyer eine weitere nach einem im Kew Museum befindlichen Exemplare mit etwas kürzeren Riemen und stärker gebogenen Armen gefügt (Pharm, Journ, Transact, 1884, Oct. 18). Dyer nennt es hier Ladanisterion, während sowohl Belon als Tournefort die Bezeichnung Ergasterion haben. Es ist übrigens sicher, daß früher dasselbe Instrument auch auf Cypern gebräuchlich war. Pococke bildet dasselbe in seiner Description of Orient (London, 1745) Vol. II, p. 1, T. XXXII. ab und bemerkt, dass es dort wegen seiner Kreuzesform σταύρος genannt werde.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Diese Notiz bezieht sich augenscheinlich auf die Reinigung des dem Ladanum nahestehenden Storax calamita, der Rindenstücke und Sägespäne als Rückstand läfst.

scilicet purum ab impuro separandum". Das deutet allerdings auf einen Schmelzungs- und Scheidungsprozess hin, wie solcher durch Ryff gradezu vorgeschrieben wird, wenn man das Oleum Ladani destillatum bereiten wollte, und eben die Bezugnahme auf Olibanum und Mastix läßt außerdem die Annahme wohl zu, daß bei dem Laudanum an eine gleichartige harzige Substanz zu denken ist, wie sie das Ladanum darstellt. Ferner ist die zweimal (Opp. V. 230. 242) gegebene Notiz, dass Laudanum per descensum destilliert ein Öl liefere, doch bestimmt nicht auf ein zusammengesetztes Opiumextrakt zu beziehen, sondern weist auf das Ladanum hin, aus welchem, wie bereits oben hervorgehoben wurde, ein Öl per descensum destilliert zur Zeit des Paracelsus bereitet wurde und bekannt war. Schliefslich ist noch zu erwähnen, daß das Laudanum purum bei Krankheiten eines Organes angepriesen wird, bei welchen Ladanum seit Jahrhunderten in hohem Ansehen stand, nämlich bei Magenaffektionen. Es sind diejenigen Leiden, welche bei Paracelsus Orexis, Compressiones thoracis und Febres stomachi genannt werden. Von Orexis heißt es in dem wunderlichen Sprachgemische: "Orexis est wann ein der wein brennt, quod quis dicit, non audeo bibere, der Sod brennt mich. Secundum genus, wann sie gesaltzen fleisch essen oder sulsz, brennt sies in fundo stomachi. Tertium genus, etliche wenn sie wildpret essen, et maxime aves ut krametsvögel, so brennts oben in gutture. Quartum si biberint sive ederint mane, brennt sie der Sod; u. s. w." Unter compressiones thoracis versteht Paracelsus eine "stomachalis affectio ex tartaro resoluto", aber dem Sod entgegengesetzt, mit Appetitlosigkeit, Übelsein und fortwährendem Erbrechen. Febres stomachi können nach Paracelsus eintägige, dreitägige und viertägige sein, und verursachen Kompression in der Magengegend, Nausea, übelriechenden Atem, Schwäche des Kopfes, Entfärbung aller Glieder, narkotischen Schlaf und Zittern aller Glieder. Lassen wir die Magenfieber beiseite, bei denen Paracelsus die "pillulas de laudano" vor dem Paroxysmus angewendet wissen will, so haben wir es mit Magenaffektionen zu thun, gegen welche schon Platearius der Jüngere Ladanumpillen in Verbindung mit einem hauptsächlich aus Ladanum bestehenden Magenpflaster empfahl, Pillen, welche bei "kaltem Magen" namentlich auch von den obengenannten deutschen Autoren, von Konrad von Megenberg, von dem Verfasser des Ortus Sanitatis und von Tollat von Vochenberg warm empfohlen werden. Unter solchen Umständen dürfte wohl die Frage erlaubt sein, ob wirklich

Huser und diejenigen, welche laudanum und ladanum verschmolzen haben, den von Bruno ihnen gemachten Vorwurf des Hallucinierens verdient haben?

Was in der Kur der tartarischen Krankheiten aber noch über Laudanumanwendung mitgeteilt wird, kann ebenfalls ohne Zwang auf Ladanum bezogen werden. Bei manchen Verordnungen ist offenbar das Laudanum nur als indifferenter oder gestaltgebender Zusatz zu betrachten. Ersteres ist es z. B. bei der Kur der Pleuresie, wo Paracelsus Pillen aus Laudanum, Camphor und Moschus gibt (Opp. III. 307), was übrigens Ladanum jedenfalls auch bei der Kur des Sod sein würde, wo Paracelsus dasselbe mit Kreide associiert, doch heißt es hier geradezu: "Laudanum est capitale in hoc recepto". Auch für die Compositio dia prunellae, dem Gurgelwasser, welches Paracelsus als das ultimum refugium bei der von ihm als Prunella bezeichneten fieberhaften Halsbräune hinstellt (Opp. 9) und das aus 1 Pfd. Aqua Prunellae und 1/2 Dr. Laudanum purum zusammengesetzt ist, spielt Laudanum seiner geringen Menge wegen ebenfalls keine Hauptrolle, doch hat die Verwendung von Ladanum zu Gurgelwasser etwas sonderbares. In dem Rezepte gegen "Hydropisis ex lacte", worunter Anschwellung der Füße infolge perverser Verdauung, die zur Ausscheidung von "Milch" im Harn führen soll, verstanden wird, ist Laudanum mit Colchicum (Hermodactyli), Sagapenum und Galbanum verbunden (Opp. III. 324). In einem nach dem eigenen Manuskripte des Paracelsus abgedruckten Fragmente (Opp. V. 223) wird ein Rezept mit Laudanum, und zwar hier mit "Liquores Laudani", empfohlen. Ebendaselbst (Opp. V. 242) heifst es: "Ambra macis. Haec duo laudanum praeparant. Si laudanum destillatur per descensum, manet liquor in fundo." Diese Stellen werden vollständig verständlich, wenn man einen zweiten Anhänger des Paracelsus, den bekannten Adam von Bodenstein, 1 zu Rate zieht. Nach dessen Onomasticon heimlicher Paracelsischer Wörter versteht nämlich Paracelsus unter Laudanum purum nicht das Harz Ladanum selbst, sondern das bereits mehrfach erwähnte Öl, das man durch Destillation per descensum gewann. "Laudanum purum", sagt Adam von Bodenstein, "das ist, wenn laudanum dissolvirt und durch descensum destillirt, alsdann ist der Liquor am Boden." Laudanum praeparatum ist aber nach demselben

 $<sup>^{\</sup>rm 1}$ Über Adam von Bodenstein (1528 bis 1577) vergl. Biogr. Lex. I, p. 498.

Autor das mit Ambra und Macis korrigierte Laudanum purum des Paracelsus. "Laudanum praeparatum, d. i. wann zum puro laudano ambar und macis gethan wird, namlich zu einem quint laudani puri grana III ambrae und grana 6 macedis, denn düse ding präpariren ihne."

Huser wird somit durch Bodenstein wesentlich unterstützt und wenn man nicht absichtlich die Augen vor der Wahrheit verschließt, wird man wohl nicht zweißeln, daß in den echten Schriften des Paracelsus Laudanum nichts wie Ladanum bedeutet. Andererseits aber kann es auch nicht fraglich sein, daß das Laudanum, dem die Geschichte oder Sage so viel Anteil an Paracelsus' Geschicke zuteilt, weder Ladanum noch Ladani oleum per descensum destillatum gewesen sein kann.

In den Berichten über Paracelsus' ärztliche Wichtigkeit spielt das Laudanum bekanntlich eine außerordentlich große Rolle. Es ist das Laudanum, dessen Heilwirksamkeit ihn 1627 den bösen Handel mit dem geizigen Domherrn und dem Baseler Magistrat einbrockt; es ist das Laudanum, mit dem er in St. Veit 1538 dem Leibarzte des Polenkönigs, Albertus Basa, so gewaltig imponierte, indem er einen brustkranken Mann, dem alle übrigen Ärzte nur noch eine Lebenszeit von wenigen Stunden zuschrieben, damit herstellte; es ist das Laudanum, mit dem er einen wassersüchtigen bayerischen Edelmann dergestalt kurierte, daß das Wasser wie ein Bächlein von ihm strömte und daß er noch neun Jahr am Leben war: es ist das Laudanum, von dem der gelehrte Biograph gelehrter Männer aus dem 16. Jahrhundert, Melchior Adam, 1 bei welchem wir alle diese Geschichten finden, bedauert, dass er dessen Bereitung geheim gehalten und dass er dieselbe nicht einmal im Sterben irgend einem habe mitteilen wollen. Den vielen Nachfolgern des Paracelsus galt es eine Panacee, die alle Krankheiten heile. mit Ausnahme des Aussatzes, wie Melchior Adam hinzufügt.

In den unzweifelhaft echten Werken des Paracelsus findet sich von einer solchen Panacee nichts. Selbst die ihm zugeschriebenen, aber zum Teil gewiß nicht von ihm verfassten Schriften, in denen das Laudanum, und zwar häufig mit dem Zusatze "perlatum", vorkommt, legen diesem zwar allerdings bedeutende Heilwirkungen, aber doch keine allgemeine Heilwirkung bei. Die Stellen sind übrigens nicht sehr zahlreich.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> In der Vita Paracelsi a. a. O. p. 33, 34.

In dem "Liber de icteritiis" (Opp. III. 351) wird Laudanum, und zwar hier mit dem Zusatze "extractum", als Präservativ gegen Rotlauf (Rothloff), den der Verfasser Rubea icteritia nennt, empfohlen.

In dem Libri quatuordecim paragraphorum (Opp. IV. 408) heißt es in der Cura der Febres extraneae: "Man mag die febres auch curiren tempore, laudani descriptione in tartaro". Also ein Hinweis auf das oben bereits citirte Paracelsische Heft. Die Panacee wird hier geradezu abgewiesen, indem der Autor das Verschreiben von Laudanum bei Lungenaffektionen unnütz hält.

Mehrmals kommt Laudanum in den drei Büchern von den Bergkrankheiten vor. Dort findet sich die häufig für Paracelsus' homöopathische Anschauungen angeführte Stelle: "Im selben Ding ist das böse und das gute. - So der particularis medicus einem jeglichen sein sonder ding und recept suchen will, dasselbe suchen wird zu lang dem Krancken, dann nach art diesen Cur und Ordnung, wirbt sich der ursprung Laudani d. i. materiae perlatae, das so viel ist als wenn ein Perlin aufsgezogen wirt, und dasselbe Perlin heylet nun dieselbe kranckheit, so aus seinem bösen entsprungen" (Opp. V. 18). Ferner wird das Laudanum, das hier den Beisatz "purissimum" führt, eine von den Essentiae Tartari, welche alle Monat gebraucht. ..einmal mit gutem schwitzen vollbracht", ein Präservativ der Bergkrankheit bilden (Opp. V. 23). Beim Hinzutreten heftiger Schmerzen oder anderer älterer Zufälle zu den Morbi metallici sind diese den großen Arkanen zu empfehlen, als dem laudano oder den Materien perlaten und dergleichen (Opp. V. 72).

In den Consilia medica (Opp. V. 123) heißt es bei Aufzählung der Mittel gegen Kontrakturen: "Reliqua sunt Oleum Benedictum, Laudanum, Perlarum arcanum, Balsamum, iis utaris, uti dixi."

Man wird zugeben, daß diese Stellen nicht gerade aufklärend, eher sogar verwirrend wirken. In den Bergkrankheiten wird Laudanum und Materia perlarum identifiziert, in den Consilia medica werden Laudanum und Perlarum arcanum als zwei verschiedene Dinge neben einander gestellt. Vielleicht erhält die Beziehung, in welche in den Bergkrankheiten das Laudanum zu den Perlen gesetzt wird, eine Erklärung dadurch, daß die Perlen einen Bestandteil in jener opiumhaltigen Medizin bilden, welche von den späteren Paracelsisten und insgemein als das

Laudanum Paracelsi aufgefast worden ist. Paracelsus selbst hat letztere aber nirgendwo als Laudanum bezeichnet; sie findet sich in den von Huser nach Paracelsus' eigener Handschrift abgedruckten Archidoxa (Opp. VI. 74) als Specificum Anodynum beschrieben, und zwar mit folgenden Worten:

#### Vom Specifico Anodyno.

"In solcher Gestalt wir auch vom Specifico Anodyno reden, do uns viel sonder ursach dazu bewegt. Dann uns sind begegnet Krankheiten in denen all arkane uns verließen, allein das Specificum Anodinum alle Wunder erfüllet. Vnd nimpt uns nicht wunder, derweil wir sehen, daß ein wasser ein feuer ablöschet, daß solche Anodinen auch die Krankheiten ablöschen; vnd das noch aus viel ursachen wegen, das wir lassen rhuen. Denn was da rhuet, sündet nichts, und was da schlaffet, bösert nichts, aliter, nach der Natur. So der paroxysmus schlafft, so wird er nicht empfunden; So er aber nicht schlafft, so wird sein Arbeit verbracht, und mögen also wohl uns ein Trost dazu machen, das viel Kummer verschlaffen werden und viel durch den Schlaff hinweg gehen. Darum hin zu mercken ist, dass nicht der Mensch schlaffen soll, Sondern die Krankheit soll schlaffen. Darumb wir ein Specificum daraufs machen, aufs der ursachen, dafs allein contra Morbum streitt, und nit in pleno Homine, als dann von Fibern verstanden wird, und auch gebühret. So geben wir uns dass hin, daz in pleno Homine tödlich ist und in pleno Homine nützlich. Darumb wir ad morbum gehend und ihm zusetzen, das in Corpore keine Wirkung thut, und auch nicht möglich ist, darin zu wirken und das also. Rp. Opii thebaici 5i Succi Arantiarum, Cytoniorum āā 5 vi Cinnamomi, Caryophyllorum āā 5 \beta. Mischs vnd stofs all klein vnd wol zusammen und setz es in ein Glafs mit seinen Coopertorio coeco, lass digeriren in sole vel fimo auf i Monat. Danach Rec. vnd exprimir aufs, vnd setz es wider darein, vnd lafs digeriren cum Sequentibus. Rp. Musci –) β Ambrae –) iiii Croci 5 β Succi Corallorum, Magisterii Perlarum āā -) i3. Misch sie zusammen, und so die Digest auff ein Monat aufs ist, danach nimb darzu Quintae essentiae auri - iβ. Misch sie zusammen und so ist es Specificum Anodynum, damit alle dolores genommen und gelegt werden, inwendig und aufswendig. und weiter kein ander glied angerüret wirdt."

Es ist diese Stelle in den Archidoxa, auf welche bei Gelegenheit des "Laudanum Paracelsi laudatissimum" der bekannte An-

hänger der spagirischen Medizin, Oswald Croll,¹ geradezu verweist, und es ist diese Vorschrift, auf welche spätere Vorschriften für Laudanum Paracelsi und Laudanum opiatum, wenn sie auch mancherlei Modifikationen zeigen, stets zurückzuführen sind.

Möglich ist es, dass Paracelsus den Namen Laudanum zuerst auf dieses Präparat bezogen hat, wenn auch in seinen Schriften davon nichts zu lesen ist. Gewisse Analogien von Ladanum und dem Specificum anodynum sind bestimmt nicht zu verkennen. Zunächst eine äußere. die allerdings den jetzt mit dem Namen Laudanum insgemein bezeichneten Flüssigkeiten abgeht. Aber das Specificum anodynum war keine Flüssigkeit, sondern eine Masse von Pillenkonsistenz, gerade wie es das Ladanum ist, das ja durch blofses Malaxieren zu Pillenform gebracht werden kann. Allerdings trifft diese Ähnlichkeit nur das Harz, nicht das von Paracelsus daneben benutzte Oleum Ladani per descensum. Eine andere, gewiß noch auffälligere, Analogie betrifft die Heilwirkung. Wie mit dem Specificum Anodynum "alle dolores genommen und gelegt wurden, inwendig und auswendig", so war auch die gleiche Wirkung in aller Zeit dem Ladanum beigelegt worden. Übersieht man die Krankheiten, gegen welche Ladanum in Anwendung gebracht wurde, so sind die wichtigsten und wesentlichsten entschieden schmerzhafte Affektionen. Kopfschmerz und eingewurzelte Migräne, Ohrenschmerzen, Alter Gastralgien und Koliken, das sind die Krankheiten, bei denen es vor allem innerlich angewandt wurde. Man benutzte es in Form der Pflaster äußerlich auch bei Gastralgien und bei Gelenkleiden, die ja nie ohne Schmerzen verlaufen. Sicher aber waren das nicht alle derartigen Affektionen, denn schon Dioskorides erwähnt ausdrücklich. daß man das Ladanum überhaupt schmerzstillenden und hustenlindernden Mischungen hinzugesetzt habe (καὶ ταῖς ἀνωδύνοις καὶ βηχικᾶις καὶ μαλάγμασι Dieselbe Verwendung verbürgt Constantinus γρησίμως μίγνοται). Afer, der seinen Abschnitt über Ladanum, in welchem er dasselbe bei Ohrenschmerzen als omnem dolorem tollens bezeichnet, mit der Bemerkung schließt: "Nonnunguam immiscetur cum medicinis doloris mitigativis et cum medicina tussis curativa."

Dass man aber deswegen im Mittelalter anodyne Mischungen Laudana genannt hat, wie Kraus will, ist nicht richtig, und ebenso-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Basilica chimica, p. 204 (Genfer Ausg. von 1658). Vergl. über Croll Biogr. Lex. П, p. 107.

wenig hat Paracelsus Anodynum und Laudanum als gleichbedeutendes Wort gebraucht. Auch die späteren Paracelsisten haben das nicht gethan. Sie stellen sämtlich das Laudanum opiatum unter die Klasse der Anodyna, aber neben ersterem steht in dieser Klasse auch das Opium und die Naphta Vitrioli, unter Umständen auch Hyoscyamus und Mandragora. Felix Wuertz<sup>1</sup>, der bekannte Baseler Chirurg, Zeitgenosse und Freund des Paracelsus, hat zwar in der Überschrift seines Kapitels über Laudanum die Worte "Anodynum oder Laudanum", doch soll das nicht heißen, daß laudanum eine schmerzstillende Medizin bedeute, sondern daß das von dem Autor beschriebene "latwerglin" beide Namen führe, und gleich darauf redet Wuertz von dem "Anodynum laudanum", d. h. einem Laudanum genannten schmerzstillenden Mittel.

Croll bemerkt ausdrücklich, dass Paracelsus neben dem Specificum anodynum noch ein anderes Laudanum besessen habe, dessen Zusammensetzung er nicht bekannt gegeben habe. Es ist nicht unmöglich. daß Paracelsus sein zusammengesetztes Opiumpräparat mehrfach verändert hat. Dafür spricht, dass z. B. schon in dem Laudanum bei Wuertz neben dem Opium noch ein anderes anodynes Mittel auftritt. nämlich Hyoscvamus. Man wird aber wohl in der Annahme nicht fehl gehen, daß der Ruhm des Paracelsischen Laudanum vorwaltend auf ein narkotisches Extrakt zurückzuführen ist, und daß in vielen Fällen, wo Paracelsus Wunderkuren that, er diese seinem kräftigen Opiumpräparate verdankt. Bei nervösen Leiden, bei psychischen Exaltationen. bei Manie, wo nach dem Buche de morbis amentium (Opp. IV. 78) das "summum anodynum" von Wert ist, bei allen schmerzhaften und auch unter Umständen in febrilen Affektionen konnte ihm ein die bisherigen Opiate an Sicherheit zweifelsohne übertreffendes Präparat einen Namen schaffen. Aber die mächtige Diurese, welche er z. B. bei dem bayerischen Edelmanne durch Laudanum zuwege brachte, kann weder durch das Opium noch durch einen anderen Bestandteil des Anodynum hervorgerufen sein. Es drängt sich damit die Annahme auf, daß, wenn er den Ausdruck ladanum ursprünglich dem Opiumpräparate beilegte, er später ganz gewiß mehreren aktiven Präparaten verschiedener Art diese

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> In dessen "Praktica der Wundarzenei", welche zuerst in Basel 1563 erschien und 14 bis 15 Auflagen erlebte. Über den Autor vergl. Biogr. Lex. VI, p. 335.

Benennung vindizierte. Hierfür spricht namentlich die Angabe von Croll u. a., dass Paracelsus auch ein Laudanum mercuriale besessen habe, wovon bezüglich des Specificum aber weder in den echten noch in den ihm mit Unrecht beigelegten Schriften etwas steht. wiesen würde die Anwendung des Wortes auf verschiedene Medikamente sein, wenn das in der Gesamtausgabe abgedruckte Liber quatuordecim paragraphorum mitsamt den Scholien zu denselben von Paracelsus selbst herrührte. Im letztern (Opp. V. 258) heißt es bei der Behandlung des Morbus dissolutus, d. h. des trägen Stuhlganges ("cum excremento non debito expulsiva virtute dejiciuntur): "Dissolutis jam deploratis utere isto laudano. Rp. Orizei foliati (geschlagen Goldt) 5 β Margaritarum non perforatarum 3 ii Asphalti, Florum Antimonii ana 3 β Croci orientalis 3 i3 Myrrhae Romanae, Aloë epatici ana ad pond. om. Reduc ad formam. Dos. a gr. 4 vel 7-10. Da haben wir ein Laudanum, welches kein Opium enthält und deshalb auch kein Anodynum ist, eine Vorschrift für Purgierpillen in optima forma. Leider aber rühren die fraglichen Scholien ohne Zweifel nicht von Paracelsus her, sondern von einem späteren Paracelsisten, bei denen der Gebrauch des Wortes Laudanum in dem Sinne einer erprobten oder bewährten Medizin, einer medicina laudata, ein ganz gewöhnlicher war, und wo dann auch unter Negierung des Zusammenhanges von Laudanum und Ladanum das Wort selbst von laus abgeleitet wurde. Diese Etymologie lag ja nahe genug für die Spagiriker, die nur die Mittel ihres Meisters kannten und von dem Ladanum der Hippokratiker und Galenisten keine Notiz nahmen. Dass sie aber keine Bedeutung hat, trotzdem sie später auch von Nichtparacelsisten adoptiert wurde, trotzdem sie im 17. und im Anfange des 18. Jahrhunderts als allgemein giltig erscheint, ist bei den heutigen geläuterten Ansichten über Etymologie selbstverständlich. merkwürdig, wie häufig gerade das bekannte Verbum laudare in älterer Zeit herangezogen ist als Erklärung für Wörter, in denen "lau" sich findet. Ich citiere in dieser Beziehung zwei Beispiele. Zunächst die schönen lateinischen Verse des 1471 in Padua als Professor wirkenden Giovanni dell' Aquila1 über die Lerche, "alauda":

> Credit quod a laude dicatur nomen alaudae, Laudat, laudatur, laudibus inde datur.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> In dem Gedicht De Phlebotomia. Coll. Salern. III. 276.

Dann eine Stelle aus Konrad von Megenberg, wonach auch der Lorbeer, laurus, seinen Namen von laudare hat: "Laurus haizt ein lorpaum und heez wol ein lobpaum, nach der latein, sam Isidorus spricht, wan laus ze latein haizt lob, davon kümt laurus daz wort, wan die alten krönten die streiter und die vechter damit, die ien veinden angezigten, und davor hiez der baum hievor laudea, nu haizt er laurea oder laurus."

In die medizinische Lexikographie ist die Ableitung des Laudanum von laudare offenbar durch den Giefsener Professor der Geschichte und griechischen Sprache Johann Kunrad Dieterich gekommen, in dessen "Narthecium Medicinae veteris et novae" (Ulm 1661), p. 811, in dem Abschnitte über Narcotica die Laudana in ähnlicher Weise wie bei Kraus mit den Anodyna identifiziert und zugleich als "quasi laudata ob insignes operationes indigetata" bezeichnet werden. Bei der in der Medizin des 16. und 17. Jahrhunderts vorzugsweise üblichen Bezeichnung des Anodynum opiatum des Paracelsus als Laudanum konnte es gewifs einem Philologen leicht begegnen, die anodyne Wirkung für die Definition von Laudanum zu benutzen, obschon Dieterich in der von ihm selbst als Quelle benutzten Pharmakopöe von Schröder auch von nicht anodynen Laudana, wie dem Laudanum mercuriale, Notizen hätte finden können. Bruno, welcher den Dieterich als Quelle benutzt, hat als gelehrter Arzt diesen Irrtum beseitigt und hält sich schlechtweg an das "medicamentum laudatum", oder, wie er lieber will, "medicamentum laude dignum", das er auch in das Griechische (¿παινετόν oder άξιάπανου) überträgt, indem er dabei die Bemerkung macht, dafs es sich nur aus dem Paracelsischen Hange zu hyperbolischen Redensarten (Paracelsicus hyperbolicae loquendi: pruritus) erklären lasse, daß man dem "Extractum Opii correctum" den Namen Laudanum gab.

Die Ableitung von laudare ist aber nicht die Erfindung des Philologen Dieterich, sondern diejenige Paracelsistischer Ärzte, welche sich nicht begnügten, Anodynum opiatum des Paracelsus an ihren Kranken zu erproben, sondern sich bemühten, die Vorschrift ihres Meisters zu verändern und natürlich ihrer Meinung nach zu verbessern, selbst wenn sie, wie Oswald Croll,<sup>2</sup> der Formel des Paracelsus als allerberühmtestes laudanum, Laudanum Paracelsi laudatissimum, seheinbar

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> a. a. O. p. 286.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Basilica chymica. Genfer Ausg. von 1658 p. 198.

den Vorrang vor ihren eigenen Produkten liefsen. So haben wir dann in der Medizin des 17. Jahrhunderts hauptsächlich, später aber, da die übrigen Laudana des Paracelsus ganz aufser Kurs kamen, ausschliefslich das Laudanum als den Namen für ein korrigiertes Opiumextrakt, wie Bruno es richtig nennt. Mit dem Opium, mit welchem Laudanum hier und da als Synonym aufgeführt wird, hat es daher an sich gar nichts zu thun, und wenn später, als an Stelle des konsistenteren, einer Pillen- oder Latwergenmasse ähnlichen Ladanum eine flüssige Form, eine Tinktur trat, dieser der Name laudanum liquidum beigelegt wurde, so sollte das nicht etwa flüssiges Opium bedeuten, auch nicht flüssiges einfaches Opiumextrakt, sondern flüssiges Extractum Opii correctum. Über die einzelnen nachparacelsistischen Laudana muß ich eingehende Mitteilungen auf später vorbehalten: die Zahl derselben ist eine sehr bedeutende. Schon Croll sagt p. 202: ..Laudani descriptiones circumferuntur infinitae". Schroeder hat 12 verschiedene Laudana, Grünling<sup>1</sup> deren 10, die sich nur zum Teil mit den von Schroeder beschriebenen decken. Für die Beziehungen des Laudanum zum Ladanum ist von besonderer Wichtigkeit nur eine als Laudanum simplex bezeichnete Form, da dieselbe einerseits kein Opiumextrakt, sondern Opium in Substanz, und außerdem als Zusatz Ladanum hat. Es sind 4-5 gränige Pillen oder Boli, welche aus 2 Drachmen auf einer eisernen Platte getrocknetem Opium, ana 1/2 Dr. Storax Calamita und Labdanum und 4 Tr. Nelkenöl durch Malaxieren in eisernem Mörser gewonnen werden. Der Erfinder der Pillenmasse ist nicht angegeben; doch beweist die Formel offenbar, daß der Zusammenhang von Laudanum und Ladanum auch im Anfange des 17. Jahrhunderts noch nicht allen abhanden gekommen war. Dass das Opium nicht unbedingt nötig war, um bei den Paracelsisten einer Arzeneiform den Namen Laudanum zu verschaffen, geht besonders daraus hervor, dass bei Croll p. 205 ein Laudanum sine opio sich findet, welches ein Gemisch von "Sulfur vitrioli narcoticum" (Äther) mit aromatischen Tinkturen (aus Santalum rubrum und eitrinum. Galanga, Macis) und wässerigen Auszügen von Myrrha und Mumia, sowie mit Extractum Croci, Sal perlarum und coralliorum besteht. Auch

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Florilegium Hippocratico-Galenicum chymicum. Lipsiae 1645. Der Verfasser, Philipp Grüling, war gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts Arzt und Bürgermeister in Stolberg a. H. und ein Freund des bekannten Leipziger Professors Rivinus. Das Florilegium erlebte bis 1665 drei Auflagen. Vergl. Biogr. Lex. II, p. 668.

Laudanum epilepticum und Laudanum hystericum enthalten bei Croll und bei Grünling kein Opium.

Von den Paracelsisten ist Croll auch derjenige, der die Ableitung des Laudanum von laudare wenigstens in Deutschland populär gemacht hat. Vom Anodynum specificum Paracelsi sagt er: "Laudanum dicitur quod laudatum sit medicamentum ob insignes scilicet effectus eius et operationes, quas in gravissimis morbis et atrocissimis sopiendis doloribus magno cum fructu experimur". P. 210 beschreibt er ein Electuarium Laudani mit dem Zusatze: "laudabile medicamentum, quod plane suo nomini responderit, si laudanum dicas". Croll ist die Quelle für den Philologen Dieterich, der das, was jener von dem Laudanum Paracelsi sagt, zu seiner Definition der Laudana im allgemeinen gebraucht hat. Auf Croll's Autorität fußen auch die späteren Ärzte, Paracelsisten und Nichtparacelsisten, welche Laudanum von laudare ableiten. So namentlich Schroeder, Grünling und Zwelfer, deren weit verbreitete Pharmakopöen dieser Etymologie im 17. und 18. Jahrhundert unverdiente allgemeine Anerkennung verschafften. Was für eine Bewandtnis es aber mit Croll's Autorität hat, das beweist sein vielbesprochenes Buch de signaturis, es hat wohl niemals ein Mensch so viel thörichtes Zeug sozusagen aus den Fingern gesogen, wie der junge Spagiriker, mit keinem Arzt ist die Phantasie so oft und so weit durchgegangen wie mit Oswald Croll. Auch seine Definition von laudanum ist unhistorisch; doch ist er wohl kaum allein für dieselbe verantwortlich. Schon 1603, also 5 Jahre früher als Croll's Basilia chymica, erschien die oft wieder aufgelegte Pharmacopoea dogmaticorum restituta von Joseph du Chesne oder Quercetanus,1 wie er sich latinisierend der Zeitmode nach nannte (1546-1609), in welcher dieselbe Etymologie als eine ganz selbstverständliche und bekannte vorkam. ..Laudani nomine insigniuntur remedia anodyna nostra opiatica, quasi dicas landatum remedium." Hier wird also Laudanum als Kollektivbezeichnung für die schmerzstillenden Opiumpräparate der Spagiriker bezeichnet, im Gegensatze zu den zahlreichen Opiaten oder schmerzstillenden Latwergen, welche die Galeniker und Arabisten anwandten und unter denen der Theriak die bekannteste und das Philonium die dem Laudanum am nächsten stehende ist. Auch hier sind also nicht die Laudana mit den

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Über du Chesne vergl. Biogr. Lex. II, p. 5. Die Stelle findet sich auf p. 553 der Pariser Ausg. von 1607.

Anodyna überhaupt als gleichbedeutend genommen, sondern Quercetanus hat den Namen vielmehr auf alle Nachahmungen des Paracelsischen Anodynum oder Laudanum opiatum übertragen. Der Name aber kommt. wie er einige Zeilen weiter sagt, "ob summos et admirabiles effectus quos exerit" als höchst passende und mit vollem Rechte wählte Bezeichnung (aptissime et summo jure) diesen zu. Quercetanus, der übrigens ganz im Gegensatze zu seiner Erklärung der Laudana und zu der in der Pharmakopöe beschriebenen Bereitung seines eigenen Laudanum in einer früheren Schrift de materia verae medicinae priscorum (Avignon 1603) leugnet, dass sein Laudanum Opium enthalte oder dessen Kräfte in sich aufnehme, hat die Etymologie des Wortes selbstverständlich von Deutschland, wo er seine medizinischen Studien gemacht hat, nach Frankreich importiert, wo sie zuerst Jean Béguin<sup>1</sup> in sein Tyrocinium chemicum unter wörtlicher Anführung der Quercetanischen Etymologie aufnahm. Auch Béguin hat so wie Quercetanus infolge verschiedener in Deutschland erschienener Auflagen für die "thrasonische" Etymologie des Laudanum Propaganda im Deutschen Reiche gemacht. In Frankreich ist dem Laudanum dann noch ein Geschwisterkind geboren, nämlich das Laudinum oder richtiger das Adjectiv laudinus, a, um, indem Pierre de la Poterie, der ebenfalls unter seinem latinisierten Namen Poterius<sup>2</sup> in seiner Pharmacopoea Spagirica verschiedene meist aus chemisch präpariertem Opium bereitete Pillen (opiumfrei sind nur die Pilulae laudinae hystericae des Poterius) mit dem Namen Pilulae laudinae belegt, einer Bezeichnung, die nicht stabil geworden ist, immerhin aber weit appetitlicher als die "Mausdreckpillen" (Pilulae stercoris murini), unter welchem Namen frühere Paracelsisten, wie Phaedro Rhodochaeus (Feder aus Rodach) in Deutschland ihre Opiumextraktpillen verhüllten.

Dafs vor Quercetanus der Ausdruck Laudanum in der Bedeutung eines vortrefflichen bewährten Mittels bei deutschen Paracelsisten üblich war, das beweist das oben hervorgehobene Vorkommen des Wortes in den unechten Scholien zu dem dem Paracelsus zugeschriebenen Liber quatuordecim paragraphorum (in Huser's Gesamtausgabe von Para-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Über Jean Béguin vergl. Philippe-Ludwig, Gesch. der Pharm. 1858, p. 458. Die erste Auflage des Tyrocinium erschien 1608 in Paris.

Poterius' Pharmacopoea Spagirica erschien 1622 in Bologna. Über den Verfasser vergl. Biogr. Lex. IV, p. 617.

celsus' Schriften 1589/90). Der erste Erfinder der Etymologie läßt sich aber nicht nachweisen, da die Schriften der älteren Paracelsisten zum Teil wahre Raritäten, zum Teil ganz verschollen sind. Der erste, der aber mit Energie sich gegen die Etymologie a laudando auflehnte, war der berühmte Andreas Libavius. 1 In seinem umfangreichen Syntagma selectorum Alchimiae arcanorum lib. VIII. c. 44 bezeichnet er die Bildung dieses Wortes als barbarisch und dem Paracelsischen Unverstande entsprechend (barbaricae insolentiae vox laudanum est et Paracelsicae dementiae conveniens). Mit Recht hebt er hervor, dass kein Lateiner laudanum für bewährt oder lobenswert sagen würde. Auch nennt er es sehr unangemessen, daß man das opiatum nur im Adjektiv zum Laudanum setze, während doch das Opium die Hauptsache in dem Präparat, nicht aber ein bloßer Zusatz sei, und meint, daß man den Namen Extractum Opii correctum dafür einzuführen habe. Libavius hebt auch die Thorheit derer, welche die "Ructus ihres Gottes Paracelsus anbeten", das Laudanum perlatum in ein Laudanum praelatum verwandeln, hervor, und gedenkt auch des Laudanum von der kretischen Cistusrose, ohne daß es jedoch ihm dabei in den Sinn kommt, dieses in einen direkten Zusammenhang mit dem Paracelsischen Laudanum zu setzen.

Wir glauben diesen etymologischen Zusammenhang durch die Mitteilung der vorstehenden historischen Daten endgiltig festgestellt zu haben. Das beigebrachte Material ist so überaus reichlich und gleichzeitig so bedeutend, daß die etymologische Frage jetzt als definitiv erledigt betrachtet werden muß. Laudanum als Nebenform von Ladanum ist nicht bloß in die italienische Sprache, wie früher bereits hervorgehoben war, eingedrungen, sondern ist im Mittelalter seit etwa 1000 n. Chr. in dem eigentlichen Lande der medizinischen Kultur, in Italien, die ausschließlich gebräuchliche Form in den lateinisch geschriebenen Büchern geworden. Sie zeigt sich dort als Hauptform, durch welche die ursprüngliche Form ladanum geradezu erklärt wird. Die Form Laudanum beschränkt sich in dieser Zeit keineswegs auf Italien, sondern

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Über Andreas Libavius (1540 bis 1616) vergl. Biogr. Lex. III, p. 700; Philippe-Ludwig, Gesch. der Pharm. (1858), p. 483. Die älteste Ausgabe der Alchemia erschien 1595 in Frankfurt. In der mir vorliegenden Auflage von 1612 wird bereits auf Croll's und Quercetanus' Laudana Bezug genommen.

geht auch auf Frankreich, England und Deutschland über und erscheint besonders auch in den deutsch geschriebenen Büchern, offenbar als die populäre Bezeichnung, unter der das Medikament aus den Apotheken entnommen wurde. Denn nicht auf Italien's Apotheken beschränkt sich, wie früher angenommen ist, diese Benennung; sie läßt sich auch als die in Deutschland übliche bestimmt nachweisen. Da die Benennung in den hauptsächlichsten mittelalterlichen medizinischen und pharmaceutischen Werken, insbesondere in den lateinischen Uebersetzungen arabischer Autoren, in denen von Arnoldus Villanovanus, welche Paracelsus bestimmt kannte, vorkommt, ist es an und für sich keinem Zweifel unterworfen, daß Paracelsus die Form Laudanum für das in seiner Zeit viel gebrauchte Ladanum kennen mußte. Er kannte sie aber nicht nur, er benutzte sie auch in seinen Vorlesungen über die tartarischen Krankheiten 1527 neben der ursprünglischen Form geradezu, wie einerseits die dort enthaltenen Angaben über die Natur und Eigenschaften der verordneten Substanz, insbesondere über deren Reinigung, und andererseits die Identität derjenigen Krankheiten, bei denen er Laudanum anwandte, mit denjenigen, gegen welche Salernitaner und Araber Ladanum empfahlen und Paracelsus' Zeitgenossen sie benutzten, übereinstimmen, zur Bezeichnung des levantischen Harzes und des daraus per descensum destillierten Öles. Dadurch ist erwiesen, daß, als er später den Namen für eines oder mehrere aktive Präparate, die an sich nichts mit dem Ladanum zu thun hatten, anwendete, er nicht einen besonderen Namen erfunden hat, der den Ruhm und die Wirksamkeit dieser Präparate durch sein Anklingen an das lateinische Laudare als besondere Signatur an sich trüge. Diese Signatur ist eine Erfindung nicht des Paracelsus selbst, sondern der Paracelsisten, und hat etymologisch nicht mehr zu bedeuten, als die mittelalterlichen Ableitungsversuche von alauda und laurus von laudare. Mit Anodynum hat Laudanum nur insofern etwas zu thun, als das Paracelsische Präparat, auf welches die Paracelsisten sein Laudanum meistens bezogen, anodyne Wirkungen hatte und in den Libris de Archidoxis den Namen Specificum anodynum führt; mit Opium nur insofern, als eben dieses Präparat ein Extractum Opii correctum war: doch hat Paracelsus den Namen Laudanum auf verschiedene Dinge, z. B. Laudanum mercuriale, übertragen, welche weder schmerzlindernd wirken noch Opium enthalten, und auch in den unechten Paracelsischen Schriften und in denen späterer Spagyriker finden sich Laudana, welche nicht zu den Anodynen gehören oder in denen kein

Opiumextract oder überhaupt kein Opium vorhanden ist. Ladanum bezw. die Nebenform Laudanum ist im Mittelalter niemals ein Synonym von Anodynum gewesen, wenn auch schon im Altertum Ladanum zu schmerzstillenden Mischungen häufig zugesetzt wurde.

# Über das Vorkommen von Jodium in Fucus Vesiculosus und Chondrus Crispus.

Von Apotheker L. van Itallie in Harlingen.

In dem zweiten Juni-Heft des Jahres 1887 dieser Zeitschrift findet sich ein Aufsatz von Prof. Flückiger über die "Nachweisung des Jods in Laminaria", in welchem der gelehrte Schreiber eine empfindliche Methode angibt, um noch in 5 cg Laminaria das Jod nachzuweisen. Auch wurde Carragheen mittels dieser Reaktion auf Jod geprüft und es gelang nicht immer, dieses Element aufzufinden. In dem Aufsatz findet sich dann auch der Satz: "es mag dahingestellt bleiben, ob die geringe Menge Jod nicht bisweilen auf Salze zurückzuführen ist, welche vielleicht der Ware anhängen".

Obschon dieses nicht wahrscheinlich ist, bin ich mit Rücksicht aut diese Supposition der Sache näher getreten. Wenn man nämlich ins Auge fast, dass z. B. das Wasser des Atlantischen Ozeans bei der Insel Tyree 1 Teil Jod in 280 000 000 Teilen Wasser enthält, dann bemerkt man, dass die Menge der anhängenden Salze eine sehr große sein muß, wenn Jodreaktion mit Carragheen erhalten werden soll; wenigstens wenn Carragheen selbst kein Jod enthält. Auch wird Chondrus Crispus so lange atmosphärischen Einflüssen ausgesetzt, bis die rotbraune Farbe in eine weiße übergegangen ist, in welcher Zeit das Regenwasser gewiß alle anhängenden Salze entfernt haben wird.

Auch habe ich Fucus Vesiculosus auf einen Jodgehalt geprüft, um zu sehen, in welcher Form das Jod in dieser Pflanze vorkommt.

Die Pflanzen waren in der Zuidersee gesammelt. Das Wasser dieses Meeres enthielt in 1886 ungefähr 15 g Salze in 1 l.

Die frischen Pflanzen wurden mit jodfreiem Wasser gut abgewaschen und erst bei geringer Wärme, schliefslich über Kalk getrocknet. Der

Wassergehalt betrug alsdann von Chondrus Crispus 7 Proz., von Fucus Vesiculosus 9 Proz.

Nach der Methode von Flückiger untersucht, erhielt ich mit Chondrus Crispus bei Anwendung von 10 g, mit Fucus Vesiculosus bei Anwendung von 3 g eine geringe Jodreaktion.

Die quantitative Bestimmung des Jods in Fucus Vesiculosus wurde ohne Röstung ausgeführt.

50 g der gepulverten Pflanze macerierte ich während acht Tage mit Spiritus von 40 Volumproz.; alsdann wurde koliert und so lange mit Spiritus nachgewaschen, bis dieser nicht mehr gefärbt wurde. Nach Zusatz einer zur Neutralisation genügenden Menge Natriumcarbonat wurde bis zu Syrupkonsistenz eingedampft und die Masse mit absolutem Alkohol versetzt. Der alkoholische Auszug wurde filtriert und der Rückstand noch einige Male mit Alkohol ausgewaschen, welcher Alkohol mit dem Auszug vereinigt wurde. Dieser wurde verdunstet und der Rückstand in Wasser gelöst.

Die Lösung brachte ich in einen Scheidetrichter und fügte Chloroform und verdünnte Schwefelsäure hinzu. Bei dem darauf folgenden Schütteln blieb das Chloroform ungefärbt. Mittels in verdünnter Schwefelsäure gelöster salpetriger Säure wurde das Jod in Freiheit gesetzt und durch Schütteln in Chloroform gelöst. Das Chloroform wurde abgelassen und nochmals mit einer neuen Portion ausgeschüttelt. Die vereinigten Lösungen wurden durch wiederholtes Waschen mit Wasser von  $\mathrm{HNO}_2$  befreit und das Jod auf bekannte Weise mittels  $^1/_{100}$  N-Normal-Natriumthiosulfat bestimmt.

Gefunden wurden in 50 g 5,1435 mg Jod; in Prozenten also 0,010287 Proz. oder auf absolut trockene Substanz berechnet 0,0113 Proz.

Wurden 10 g der mit Spiritus ausgezogenen Tange geröstet, die leicht verkohlte Masse mit Wasser extrahiert und mit Eisenchloridlösung versetzt, dann konnte kein Jod beobachtet werden. Auch der vom absoluten Alkohol ausgeschiedene Stoff gab bei gleicher Behandlung keine Reaktion. Ich meine deshalb den Schluß ziehen zu können, daß das Jod in Fucus Vesiculosus als Jodid anwesend ist.

Die mit Chloroform von Jod befreite Flüssigkeit verwendete ich, um das Brom nachzuweisen. Ich dampfte die neutralisierte Flüssigkeit bis auf einen kleinen Rest ein, versetzte mit einem Tropfen Chloroform und fügte dann verdünnte Schwefelsäure und wenig Chlorwasser hinzu. Es wurde keine Bromreaktion erhalten.

Auf die quantitative Bestimmung des Jods in Chondrus Crispus mußte ich wegen der sehr geringen Jodmenge verzichten; auch bei dieser Pflanze gelang es nicht, bei Verwendung von 40 g die Anwesenheit des Broms anzuzeigen.

# Zum Vorkommen von Schwefelwasserstoff und Schwefel im Stafsfurter Salzlager.

Von Dr. Emil Pfeiffer, Jena.

Der Zusammenbruch mehrerer Abbaustrecken in dem Leopoldshaller Kalisalzlager, welcher durch Mürbewerden der Pfeiler erfolgte, obschon 60 Proz. der Gesamtmasse stehen geblieben waren, hatte die Regierungen zur Sicherung der Arbeiter bewogen, den vollen Abbau dieser Salze und das sofortige Aussetzen der Hohlräume mit der Verwitterung nicht unterworfenem Material, so namentlich Steinsalz aus dem unteren Lager, anzuordnen. Außerdem wurden die Hauptförderstrecken, welche bis dahin in den Kalisalzen selbst verliefen, in die parallel sich hinziehende Kieseritregion verlegt und für die Anlage neuer Schächte wandte man sich dem Rande des Mutterlaugensalzbeckens zu, welches ja eine viel geringere Ausdehnung hat als das unterliegende Steinsalzbecken, um so die Schächte nach Durchbrechung der Deckschichten sofort in dem sicheren Steinsalz in die Tiefe führen zu können. So traf der in der Richtung nach Calbe hin angelegte neue preufsische Schacht als Überrest vorhanden gewesenen Carnallits nur noch Sylvinit an, ein Gemenge von Steinsalz und Chlorkalium in veränderlichem Gehalt; durch Zusickern von Tagewasser dort entstandenes Hartsalz war hier durch weiteres Zusickern auch noch des Kieseritgehaltes beraubt worden. Der in der Richtung auf Güsten hin verlegte neue anhaltinische Schacht (III) traf die Anhydritdecke bei 105 bis 133 m Teufe in fester Beschaffenheit, ebenso auch den Salzthon regelmäßig abgelagert an, doch war letzterer an der Berührungsfläche mit dem Steinsalz in Mächtigkeit eines Meters mit fingerdicken Schnüren krystallisierten Schwefels durchsetzt.

Die Erklärung dieses massigen Auftretens von Schwefel, der bisher nur in sehr geringen Mengen, und zwar zuerst durch E. Reichardt, aufgefunden worden war, dürfte nahe liegen, denn mehr noch als ein gewöhnliches Meer mußte das spezifisch schwere Mutterlaugenmeer ein-

gelangte Pflanzenreste am Ufer ablagern, wo sie bei ihrer Zersetzung in Berührung befindlichen Anhydrit unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefelwasserstoff zerlegten, während der frei werdende Kalk sich mit dem Chlormagnesium in Magnesia und Chlorcalcium umsetzte. Die freie Magnesia ist im Salzthon nachgewiesen und das Chlorcalcium, welches ich früher (Archiv d. Pharm. 1884, p. 81. und Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw. im preuß. Staate 1885, Heft 1) nur durch Zersetzung von Kalksilikat oder gypshaltigem Wasser mit Chlormagnesium erklären konnte, kommt als sekundär entstandener Tachhydrit im Salzlager vor. Der aufgefundene Schwefel bietet also in gewisser Beziehung eine Bestätigung des bereits von E. Reichardt angenommenen Ursprunges der in den Klüften der Carnallitregion so vielfach gefundenen bedeutenden Mengen mehr oder weniger karburierten Wasserstoffgases als aus der Verwesung von Pflanzen herrührend. Wo größere Anhäufungen der organischen Reste in Wirkung traten, wurde viel Calciumsulfat mit zersetzt, sonst entstand vorwiegend Kohlenwasserstoff, dessen geringe Anteile Schwefelwasserstoff in Berührung mit den Mutterlaugensalzen und Feuchtigkeit vielleicht später wieder zersetzt wurden. Nur eine Verwesung im gewöhnlichen Sinne dieses Wortes dürfte hier wohl nicht angenommen werden. sondern die eigenartige nachträgliche Zersetzung, wie ich dieselbe nach Begrabung der organischen Massen in durch die Salzlauge sterilisiertem Zustande unter einer sterilisierten Decke für die Erklärung der Bildung des Petroleums (s. Natur 1882, p. 246, und 1887, p. 580) in Anspruch genommen habe.

Durch das Ergebnis eines Bohrloches war man auf Begegnung von Schwefelwasserstoff vorbereitet und so hatte man eine gute Ventilation. Ersatz der Grubenlampen durch elektrische Beleuchtung und Maßregeln für eine prompte Ausfahrt angeordnet. Das Steinsalz, welches man bei 141 m in fester Beschaffenheit erreicht hatte, ließ beim weiteren Abteufen nur durch geringes Vordringen von Salzlauge aus dem im Schachte stehenden Diamantbohrloch auf das Vorhandensein eines Hohlraumes schließen, als einem am einfallenden Stoße mit dem Bohren eines 2 cm weiten Sprengbohrloches beschäftigten Häuer etwa aus der Tiefe von 157 m her Schwefelwasserstoffgas in solcher Menge entgegendrang, daß er sofort betäubt umfiel. Die Rettungsversuche kosteten durch Verzögerung der Ausfahrt während dieser selbst noch weiteren sechs der neun Mitarbeiter das Leben. Binnen fünf Tagen hatte das Ausströmen des Gases noch derart zugenommen, daß man auf weniger als 30 bis 40 m dem Schachte überhaupt nicht mehr nahe kommen konnte. Den in der Nähe beschäftigten Arbeitern dürfte in diesem Falle Vorbinden eines nicht zu kleinen, mit Eisenvitriollösung (3 bis 5 zu 100) getränkten Schwammes vor Mund und Nase und vielleicht sogar hier und da Gurgeln mit einer derartigen Lösung zu empfehlen sein; nach dem Schwarzwerden wäre der Schwamm auszudrücken und frisch zu durchfeuchten.

In einer Barvtzuckerfabrik in Frankreich hatte ich mehrmals Gelegenheit bei Vergiftungen durch Schwefelwasserstoff eingreifen zu müssen. Wöhler hatte uns aus seiner Erfahrung im Laboratorium Eingeben von Alkohol hiergegen empfohlen. Um denselben nun in recht wirksamer Weise und trotz meist häufig nötiger Wiederholung in nur geringer Menge anzuwenden, gofs ich den 95grädigen Alkohol in einen kleinen gläsernen Zerstäubungsapparat und blies mittels desselben stofsweise, etwa je eine halbe Sekunde lang, anfangs öfter, später immer seltener, den Alkoholstaub auf die Mitte des hinteren Gaumens zu, wobei er auch zur Stimmritze gelangte. In dem schlimmsten Falle, den ich derart behandelte, war ein junger Mensch trotz vorheriger Warnung bei der Reinigung mit verdünnter Salzsäure eines Verdampfapparates für Schwefelkalium vorwitzig gewesen und wie tot umgefallen. Da Starrkrampf eingetreten, mußten für die ersten Einstäubungen die Zähne gewaltsam geöffnet werden; auch wiederholten sich in immer langsamerer Folge die heftigsten Krampfanfälle, wobei zwei Mann ihn halten mußten, damit er sich nicht verletze. Erst nach etwa zwei Stunden wich die Bewufstlosigkeit und er gab wieder einzelne unartikulierte Laute von sich, denen wiederum erst nach Stunden Silben und dann einzelne Worte folgten. Nach 9 Stunden ununterbrochener Pflege sprach er wieder einzelne kleine Sätze und konnte nun nach seiner Behausung gebracht werden, wo der Arzt, der erst im Laufe des Tages kam, nichts weiter zu thun fand. Kurz darauf, während ich gerade in Deutschland zu Besuch war, wurde mit gleich gutem Erfolg diese von mir gesehene Behandlung bei sieben Menschen, darunter der Sohn und Schwiegersohn des Fabrikbesitzers, gegen eine Erstickung durch Kohlensäure von 10 bis 20 Proz. Reingehalt angewandt. Letztere hatte einen tiefen Holzbottich erfüllt, in den der erste behufs Reinigung eingestiegen war. Versuche der Rettung hatten immer neue Opfer hinzugefügt, bis es nach Abstellung der Maschine, welche das Gas wohl durch einen

undichten Hahn hinzugeführt hatte, gelungen war, dieselben herauszuholen und in freier Luft hinzulegen. Auch eine Vergiftung durch Schwefelwasserstoff-Schwefelbaryumlösung, die als Fabrikationsabfall damals noch in Gräben der Luft ausgesetzt und endlich durch Senkbrunnen in die Tiefe gelassen wurde, sah ich mich genötigt in eigener Weise zu behandeln. Ich gab dem in einen solchen Graben gefallenen alten Manne auf einmal eine Lösung von etwa 3 g Eisenvitriol mit einer geringen Dosis Brechweinstein, worauf er nach kurzer Zeit von Schwefeleisen schwarz gefärbte Massen erbrach. Darauf erhielt er nochmals etwas sehr schwache Lösung von Eisenvitriol mit schleimiger Brühe und dann diese allein weiter gereicht. Auch hier traten anfänglich bis zur Bewußtlosigkeit steigende, krampfhafte Stickhustenanfälle ein, die durch geeignete Mittel bekämpft wurden. Hierbei kam ich mit dem katholischen Geistlichen in Kollision, der die Gegenwart eines Protestanten während der letzten Ölung nicht glaubte zulassen zu dürfen und doch auf Vornahme dieser bestand, weil in früheren Fällen bei Verschlucken von jener Flüssigkeit der Kranke gestorben war. blieb aber dennoch und hatte die Genugthuung, den Kranken bald als außer Gefahr verlassen zu können.

#### Aufsicht des Pilzmarktes.

Von Dr. Emil Pfeiffer, Jena.

Das Ergebnis des Jahres 1889 hat gezeigt, dass Überwachung das wirksamste Mittel bietet, dem Markte mehr Arten zu- und derart eine bessere Ausnutzung des Pilzreichtums herbeizuführen. Die Landleute, auch die, welche Holz und Beeren zu Markte bringen, essen in hiesiger Gegend nur wenige Pilzarten, bieten aber gern alles, was ihnen nur einigermaßen gut erscheint, zum Kauf an, sobald sie wissen, daß jemand da ist, der sie über unzulässiges aufklärt.

Außer den auf p. 116 dieses Jahrgangs angeführten Arten wurden 1889 in Jena zu Markte gebracht:

Morchella conica Pers., die eigentliche Spitzmorchel,

- " rimosipes DC, die Häubchenmorchel,
- " crassipes DC, die dickfüßige oder Riesenmorchel,

Hydnum rufescens Pers., der braunrötliche Stachelpilz, Polyporus sulfureus Fries, der schwefelgelbe Porling,

Arch. d. Pharm. XXVII. Bds. 24. Heft.

Boletus versipellis Fries, der Rotkopf, dem Bol. scaber Fr. sich anschließend,

Russula alutacea Pers., der lederfarbige Täubling,

Pholiota mutabilis Schaeffer, das Stockschwämmchen,

Tricholoma gambosum Fries, der Maischwamm, in der weißen Abart Tr. Pomonae Lenz,

Lepiota procera Scop., der Parasolpilz, unter dem Namen Pfarrpilz.

Mit den Morcheln wurde einmal halb verdorbene Verpa digitaliformis Pers, gebracht, die vernichtet wurde; von den morchelähnlichen Schüsselpilzen brachte man den netzaderigen Schüsselpilz, Peziza reticulata Grev., der als solcher Käufer fand und von den übrigen noch den meisten Wert hat. Die Morcheln waren so gut gediehen, daß im Gebiete des Sandsteins auch die der schwärzlichen Helvella lacunosa Fries in der Form fast gleiche, weißliche Herbstmorchel, Helvella erispa Fries, auftrat, aber nicht zu Markte gebracht wurde. Gleichzeitig mit dem nur einmal vom Sandstein gebrachten Stockschwämmchen erschien der als Verwechselung jenes anzusehende giftige Schwefelkopf, Hypholoma fascicularis Bolt. — Der appetitlich aussehende Krämpling, Paxillus atrotomentosus Batsch, musste ebenso, wie die Hebeloma crustuliniformis Bull, zweimal zurückgewiesen werden; das Gleiche geschah auch mit Lactarius vellereus Fr., dem Dreckschieber, und dem Lact. piperatus Batsch oder Linn. = Lact. pargamenus Swartz., die mehrmals in größeren Mengen gebracht wurden. Im ganzen muß zugestanden werden, dass die einzelnen Arten besser als früher von einander gesondert und unter ihrem wirklichen Namen feilgeboten wurden, auch nicht einmal der Fall vorkam, dass ein entschieden giftiger Pilz darunter gefunden worden wäre. Die zuletzt genannten wurden mehr des Versuchs und der Aufklärung halber gebracht; in letzter Absicht kam ein Sammler auch mit dem sehr giftigen Satanspilz, Boletus Satanas Lenz, nach welchem im vergangenen Jahre für eine homöopathische Apotheke gefragt worden war. Nach meinen gerade dieses Jahr möglichen Untersuchungen stellt derselbe, unbeschadet seiner Giftigkeit, nur eine Entwickelungsstufe eines anderen Boletus dar, wie ich dies bereits an eine Fachzeitschrift zur Veröffentlichung eingesandt habe. Bedeutende Mengen von in Körben verpackten Steinpilzen und namentlich Gelbschwämmchen, von letzteren sogar eine Waggonladung auf einmal, wurden aus dem Sandsteingebiet (Kahla und Uhlstädt) nach Leinzig zu Markte gesandt.

#### B. Monatsbericht.

## Allgemeine Chemie.

Eine dem Kampfer isomere Verbindung erhielten O. Wallach und A. Otto. Bei der Darstellung von Pinennitrosochlorid durch Umsetzung zwischen Terpentinöl, Amylnitrit und Salzsäure entsteht ein Nebenprodukt, welches sich bei näherer Untersuchung im wesentlichen als ein Gemenge von Cymol und einer Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O erwies. Letztere, welche durch fraktionierte Destillation erhalten wurde, bezeichnen die Verfasser als Pinol: sie ist isomer mit Kampfer.

Das Pinol ist flüssig, siedet bei 183 bis 1840, ist gegen Säurechloride, Hydroxylamin, Schwefelwasserstoff indifferent. Bei der Behandlung mit Brom nimmt es energisch Brom auf und bildet Pinoldibromid  $C_{10}H_{16}O$ .  $Br_2$  in schönen rhombischen Krystallen, welche durch Umkrystallisation aus Essigäther leicht rein erhalten werden.

Pinol-Nitrosochlorid C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O. NOCl wird leicht erhalten durch Behandlung von Pinol mit Amylnitrit, Eisessig und rauchender Salzsäure. Aus dem durch eine Kältemischung gut gekühlten Gemische scheidet sich das Pinol-Nitrosochlorid krystallinisch aus und wird durch Absaugen und Abwaschen mit Methylalkohol rein erhalten. Durch Umsetzung mit Basen läfst es sich leicht in Nitrolamine überführen. Die Verfasser stellten eine größere Anzahl derselben dar, von denen eines hier Erwähnung verdient:

Pinol-Nitrol-β-Naphtylamin C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O. NO. NHC<sub>10</sub>H<sub>7</sub> entsteht bei der Wechselwirkung von Pinol-Nitrosochlorid und  $\beta$ -Naphtylamin. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich und schmilzt, aus warmem Ätheralkohol umkrystallisiert, bei 194 bis 195°. Diese Base gewinnt Interesse durch ihre empirische Zusammensetzung  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ . Das Pinol-Nitrol- $\beta$ -Naphtylamin ist die erste mit dem Chinin isomere Base, welche auf synthetischem Wege dargestellt worden ist. (Liebig's Annalen 1889, Bd. 253, p. 249.)

Ein abweichendes Vorkommen von Cholesterin beobachtete J. B. Nagelvoort bei der Untersuchung einer Leberthransorte, wo er dasselbe in nadelförmig zugespitzten Krystallen, vermischt mit ziemlich langen, schmalen und abgestumpften Krystallen, erhielt anstatt der be-kannten glänzenden Täfelchen. Verfasser dachte zuerst an Phytosterin, mithin an eine Fälschung des Thranes mit einem Pflanzenöle. Krystalle gaben jedoch die Cholesterinreaktion: sie wurden durch konzentrierte Schwefelsäure rötlich-braun gefärbt, welche Farbe auf Zusatz eines Tropfens Wasser in schmutzig-grün verändert wird. (Nieuw Tijdschr. voor Pharm., Chem, en Toxikol. 1889, p. 305.)

Über Gerbsäuren berichtet C. Etti in Fortsetzung eines langjährigen Studiums derselben. Derselbe fand, dass der weitaus größere Teil der anhydridfreien, in reinem Zustande in Wasser beinahe unlöslichen Ketongerbsäuren in der Pflanze an eine Metallbase, wahrscheinlich an Magnesium, gebunden vorhanden ist, welche Verbindung in Wasser sehr leicht löslich ist. Dadurch ist es ermöglicht, aus den Pflanzen bezw. ihren Teilen mittels Wasser die Gerbsäuren vollständig auszuziehen und letztere nach der Konzentration des Auszuges auf dem Wasserbade durch Zusatz von Salzsäure als in Wasser unlöslichen Niederschlag zu gewinnen. Die niedergefallene,

auf einem Filter gesammelte und durch Aussüßen mit Wasser von der Salzsäure vollständig befreite Rohgerbsäure kann dann durch Auflösen in indifferenten Flüssigkeiten, wie Weingeist, ätherhaltigem Weingeist etc., von Unreinigkeiten vollständig befreit werden.

Verfasser stellte nach diesem Verfahren in letzterer Zeit nachstehende

Gerbsäuren neu dar:

Aus einem Extrakte des Holzes der slavonischen Stieleiche eine Gerbsäure der Formel C16H14O9.

Aus einer Eichenrinde unbekannter Abstammung, die er von einer

Pester Lederfabrik erhielt, wurde eine Gerbsäure  $C_{18}H_{18}O_9$  gewonnen. Die Rinde der Rotbuche, welche Verfasser in der Umgegend von Salzburg sammelte, lieferte eine Gerbsäure der Zusammensetzung C20H22O2. Aus Hopfenzapfen wurde eine Gerbsäure der Formel Cookie gewonnen.

Ferner hatte Etti bereits früher aus Quercus Robur L. eine Gerbsäure C17H16O9 dargestellt, so dass in der Reihe nur die Gerbsäuren mit 19 und 21 Atomen Kohlenstoff fehlen. Jede dieser Gerbsäuren besitzt eine andere Farbe, von braunrot bis hellrot.

Die Gerbsäure C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>9</sub> aus der slavonischen Stieleiche ist braunrot, amorph und zeigt unter dem Mikroskope ganz gleiche warzenförmige Kügelchen. Sie ist in Wasser und Äther so gut wie unlöslich, in Weingeist sehr leicht löslich. Wird sie mit verdünnter Schwefelsäure so lange gekocht, als ein roter Niederschlag entsteht, so zeigt dieser nach dem Auswaschen und Trocknen die Zusammetzung C30H04O16, entsprechend der Bildungsgleichung:

 $2 C_{16} H_{14} O_9 = C_{32} H_{24} O_{16} + 2 H_2 O_{16}$ 

Erhitzt man dagegen mit verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohre, so erhält man zwei Anhydride, von denen das eine in 96 proz. Weingeist leicht löslich, das andere in Weingeist unlöslich, wodurch sie leicht getrennt werden können. Ihre Bildung entspricht den beiden Gleichungen:

 $2 C_{16}H_{14}O_9 = C_{32}H_{20}O_{14} + 4 H_2O.$ lösliches Anhydrid.  $2 C_{16}H_{14}O_9 = C_{32}H_{18}O_{13} + 5 H_2O.$ In Weingeist unlösliches Anhydrid.

Über die anderen, oben erwähnten neuen Gerbsäuren wird Verfasser dem-C. J. nächst berichten. (Monatsh. f. Chemie 1889, p. 647.)

#### Physiologische Chemie.

Über die Verdaulichkeit gekochter Milch. Erste Mitteilung von Dr. R. W. Raudnitz, Docent der Kinderheilkunde in Prag. Verfasser hat, um den Unterschied in der Verdaulichkeit von roher und gekochter Milch unter besonderer Berücksichtigung der Kalkaufnahme festzustellen, eine größere Reihe von Versuchen an einem jungen Hunde vorgenommen, welcher im Anfang noch beträchtlich wuchs. Er hat dabei gefunden, daß der Stickstoff der gekochten Milch in allen Fällen etwas weniger ausgenutzt werde wie bei roher Milch, während bezüglich der Ausnutzung des Fettes ein Unterschied nicht nachgewiesen war. Die Vermutung, dass aus gekochter Milch weniger Kalk als aus roher Milch aufgesaugt werden würde, wurde durch die Versuche des Verfassers nicht bestätigt.

Während bekanntlich der im Harne wiedergefundene Stickstoff als resorbiert, der im Kote aufgefundene als nicht ausgenutzt, ferner der Atherauszug des Kotes als nicht ausgenutztes Fett angesehen und hierbei die aus den Verdauungssäften stammenden Stickstoff- und Ätherauszugmengen unberücksichtigt gelassen werden, ist ein gleiches Verfahren bei Bestimmung der Kalkresorption nicht statthaft, da weder die im Harne noch im Kote wiedergefundene Kalkmenge im allgemeinen einen Aufschluß über die Resorptionsgröße gibt, denn der resorbierte, aber nicht angesetzte Kalk wird zum kleinsten Teile durch den Harn, zum größten Teile durch den Darm entleert. Wenn es möglich wäre, das Kalkphosphat und Kalkcarbonat im Kote einfach zu trennen, so ließe sich diese Frage ebenso einfach lösen; es ist dies aber nicht möglich. Verfasser ist daher der Ansicht, daß Versuche über Kalkresorption nur an solchen Tieren angestellt werden können, welche den gesamten, in der Nahrung ihnen gereichten Kalk zum Ansatz bringen; dies sind nur rasch wachsende, event. noch vorher kalkausgehungerte Tiere.

## Therapeutische Notizen.

Die Lassar'sche Haarkur. Wer einmal Gelegenheit hat, von erhöhtem Standpunkt aus auf eine Versammlung von Männern oder aus einer Theaterloge, vielleicht auch "vom hohen Olymp herab" in den Sperrsitzraum eines Theaters herabzublicken, dem wird die Thatsache nicht entgehen, daß der ungeschmälerte Besitz des vollen Haupthaares bei der Männerwelt zur Seltenheit gehört und daß die Kahlköpfigkeit nicht nur bei älteren, sondern auch bei jüngeren Männern in erschreckender Weise zunimmt. Es ist dies vorzeitige Dahinschwinden des Hauptschmuckes ein beklagenswertes, von den Betroffenen aber meist mit stummer Resignation getragenes "Pech", für welches auch die geniale Idee jenes Hoftheater-Intendanten einen ausreichenden Trost nicht gewährt, welcher nämlich, gelegentlich der Galla-Theatervorstellung zur Feier des Geburtsfestes seines allerhöchsten Herrn, die Parketplätze so geschickt zu verteilen wußte, daß die "Glatzen" der Inhaber, von der Hofloge aus gesehen, den Namenszug Serenissimi in die Erscheinung treten ließen.

Dr. Eugen Grätzer in Sprottau, welcher über das obige Thema in Heft 10 der "Therapeutischen Monatshefte" d. J. berichtet, hat sehr Recht, wenn er behauptet, dass dem Haarschwunde, als einer oft tief in unseren sozialen Verkehr und unser Familienleben eingreifenden Krankheit, von ärztlicher Seite bisher nicht die nötige Beachtung geschenkt worden sei. Wie oft werde bei jungen Leuten der Haarausfall für eine Folge von Exzessen in baccho et in venere gehalten, welche Ansicht bei der Bewerbung um ein Amt, um eine Stellung, um eine — Frau oft ein Hindernis bereite, ja ein Lebensglück zerstören könne. — Die Gleichgiltigkeit der Ärzte dieser Krankheit gegenüber und ihre Entschuldigung: "wir haben kein Mittel dagegen", sind jetzt nicht mehr am Platze, seitdem Lassar, nachdem er schon 1880 seine antiparasitäre Methode zur Behandlung des Haarschwundes empfohlen, 1888 in No. 12 der "Therapeutischen Monatshefte" diese Methode nochmals veröffentlicht, nachdem sie sich in mehr als 1000 Fällen, sowohl von Alopecia pityrodes als auch von Area Celsi, vollkommen bewährt hat. Diese Kurmethode muß sechs bis acht Wochen lang täglich, später seltener, von geübter Hand ausgeführt werden und zerfällt in 5 verschiedene Manipulationen:

1. Zehn Minuten langes Einseifen des Haarbodens mittels einer

starken Teerseife.

 Abspülung der Seife zuerst mit lauem, dann kühlerem Wasser vermittelst Irrigator oder Gießkanne und Abtrocknen.

3. Frottierung des Kopfes mit folgender Lösung:

 Trockenreibung des Kopfes mit absolutem Alkohol, dem <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Proz. Naphtol zugesetzt ist.

5. Reichliche Einreibung mit einer Lösung:

Rp. Acid. salicyl. . . . . . 2,0
Tinct. benz. . . . . 3,0
Ol. ped. tauri . . . . ad 100,0
Mds.

Verfasser macht schliefslich auf die Ansteckungsgefahr der Alopecie aufmerksam, warnt vor der Benutzung der Kämme und Bürsten eines mit Alopecie Behafteten und rät, auch beim Friseur eigenes Frisierzeug anzuschaffen, besonders aber das in öffentlichen Gebäuden und Anstalten ausliegende nicht in Gebrauch zu nehmen.

Gegen chronischen Blasenkatarrh empfiehlt Prof. von Mosetig-Moorhof eine Emulsion von

 Rp. Jodoformii
 50,0

 Glycerini
 40,0

 Aq. dest
 10,0

 Gummi Tragacanthac
 0,25

davon 1 Efslöffel in  $^{1}/_{2}$  Liter warmen Wassers zu verteilen und nach vorheriger Reinigung der Blase in dieselbe einzuspritzen. Jeden dritten Tag soll eine Spritze appliziert werden. Nach 3 bis 4 Sitzungen soll der Katarrh gebessert resp. geheilt sein.

Gegen nächtliche Incontinentia urinae wurde von Richards mit gutem Erfolge Kalium bromatum in Verbindung mit Tinct. Belladonnae angewendet, denn allein verabreicht wirkte keines der Mittel. Er läßt vor dem Schlafengehen 0,6 g Kalium bromatum und zugleich 10 bis 20 Tropfen Tinct. Belladonnae einnehmen. (Durch Therap. Monatsh. 1889, Nr. 10.)

Über neue Schlafmittel spricht sich Dr. A. Langgaard im 10. Hefte der "Therapeutischen Monatshefte" dahin aus, dass die große Zahl derselben, welche in den letzten Jahren aufgetaucht sind, aus dem Streben hervorgegangen sind, ein Mittel herzustellen, welches mit gleicher Zuverlässigkeit wie das Chloralhydrat Schlaf erzeugt, ohne dessen deprimierende Wirkung auf Gefässystem und Respiration zu besitzen. Nachdem man die Erfahrung gemacht, dass alle chlor- und bromhaltigen Schlasmittel die erwähnten unangenehmen Nebenerscheinungen hervorbringen, versuchte man es mit den halogenfreien Verbindungen der Fettreihe. Es wurde der Paraldehyd von Cervello, das Methylal von Personali, das Amylenhydrat von v. Mering, das Urethan von Schmiedeberg empfohlen. Obwohl nun diese Körper die fatalen Nebenwirkungen in sehr viel schwächerem Maße zeigten wie das Chloralhydrat, so war ihre schlaferzeugende Wirkung eine geringere und unzuverlässigere, auch eigneten sie sich wegen der schnell eintretenden Gewöhnung nicht zu längerem Gebrauche. Man hat daher in neuester Zeit wieder zu den chlorhaltigen Verbindungen zurückgegriffen und versucht die Circulation und Atmung lähmende Wirkung dadurch zu beseitigen oder zu verringern, dass man nach den von Schmiedeberg bezüglich des Urethans entwickelten Grundsätzen die auf die Centren in der Medulla oblongata erregend wirkende NH2-Gruppe oder eine NH2 enthaltende Atomgruppe in das Chloralmolekül einfügte. Da das Chloral die Fähigkeit besitzt,

sich mit Ammoniak, Urethan, Säureamiden durch einfache Addition zu verbinden, so ist die Herstellung derartiger Verbindungen leicht. Bisher haben folgende drei therapeutische Verwendung gefunden:

Das Chloralammonium 
$$CCl_3 - C = H + H = CCl_8 - C = H = NH_2$$

Chloral Ammoniak Chloralammonium.

Das Chloral-Urethan, eine Verbindung von Chloral mit Äthylurethan,

Das Chloralformamid

$$CCl_3 - C < 0 + H \\ NH - CHO = CCl_3 - C < H \\ NH \cdot CHO$$
Chloral Formamid Chloral formamid.

Abführende Chokolade nach Giraud jun.: Entöltes Kakaopulver 50,0 — Zuckerpulver 100,0 — Ricinusöl 50,0 — Vanille, soviel als zum Wohlgeschmack nötig. Aus der Masse werden am besten Pastillen angefertigt. 10 g dieser Schokolade sollen bei Kindern abführend wirken. (Durch Pharm. Zeit. 1889, Nr. 50.)

#### Vom Auslande.

Safranverfälschung. Et. Ferrand untersuchte einen Safran, der seinem äußeren Ansehen nach für guten echten Safran gehalten werden konnte; der Feuchtigkeitsgehalt war 8,5 Proz., der Aschengehalt aber 26 Proz. Die genauere mikroskopische Untersuchung ergab, daß die einzelnen Stigmata mit einem krystallinischen Überzug versehen waren. Beim Einweichen mit Wasser konnte man bemerken, wie sich ein schweres gefärbtes Pulver von denselben loslöste. Dieses Pulver wurde untersucht und als Baryumsulfat erkannt; es bildete 29 Proz. des Safrans. Außerdem wurde die Anwesenheit von 11 bis 12 Proz. Honig konstatiert. Die Verfälschung war sehr kunstvoll ausgeführt und konnte mit bloßem Auge nicht entdeckt werden.

Das Baryumsulfat war wahrscheinlich zuerst mit einem Safranaufguß gefärbt und dann getrocknet worden. Mit Hilfe von Honig wurde es dann dem Safran einverleibt und das Ganze an der Luft getrocknet.

(Journ, de Pharm, et de Chim, T. XX, 1889, p. 307.)

Über ein dem Atakamit analog zusammengesetztes Kupferoxy-bromid berichtet Et. Brun. Berthelot beobachtete, daß eine klare Lösung von Cuprochlorid in Cuprichlorid sich in Berührung mit Luft rasch trübt und dass sich ein grünliches, wahrscheinlich mit Atakamit identisches Oxychlorid abscheidet.

Dieselbe Reaktion vollzieht sich, wenn man anstatt Cuprichlorid als Lösungsmittel die Chloride von Ammonium, Natrium oder Kalium substituiert. Die Lösungen der beiden letzteren geben mit Cuprochlorid heiß

gesättigt ein krystallinisches Pulver, welchem laut Analyse dieselbe Formel wie dem Atakamit CuCl<sub>2</sub>, 3CuO, 4H<sub>2</sub>O zukommt.

Kupferoxybromid Eine mit Cuprobromid heiß gesättigte Kaliumbromidlösung setzt in Berührung mit Luft einen Niederschlag ab; nach Dekantation der darüber stehenden Flüssigkeit und mehrmaligem Auswaschen mit Kaliumbromidlösung erhält man ihn rein, in Form schöner, kleiner, quadratischer Krystalle. Die dunkelgrünen Krystalle sind in Wasser unlöslich, leicht löslich in verdünnten Säuren und in Ammoniak und entsprechen der Formel CuBr<sub>2</sub>, 3CuO, 3H<sub>2</sub>O. Beim Erhitzen auf 240 bis 250° werden sie vollständig zersetzt; wird dem Rückstand nun Wasser zugesetzt, so wird Cupribromid aufgelöst, während Cuprioxyd als schwarzes Pulver zurückbleibt. Die Oxydation durch die Luft ist immerhin eine langsame und nach Verlauf von drei Wochen noch nicht vollständig; man kann den Niederschlag auch sofort erhalten durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd, aber er fällt dann amorph aus und ist heller an Farbe. (Ac. d. sc. 109, 66, 1889, durch Journ. de Pharm. et de Chim. T. XX, 1889, p. 178.)

Über Phoradendron flavescens Nutt, die amerikanische Mistel, berichtet H. Rusby. Dieselbe findet sich in den wärmeren Teilen der Vereinigten Staaten bis Mexiko einerseits und New-Jersey bezw. Kalifornien andererseits. Die Beeren werden von einigen Vogelarten gern gefressen, ohne daß letztere davon Schaden leiden. Für Menschen sind die Beeren von Phoradendron, wie auch die unserer Mistel (Viscum album), schädlich, ja sogar giftig. Long, welcher die Wirkung der amerikanischen Mistel prüfte, fand sie wertvoll zur Hemmung von Uterus-Blutungen. Als Oxytoxicum gab er in Dosen von 4 g das Fluidextrakt mit Erfolgen, wie sie bei Anwendung von Ergotin beobachtet wurden. Die Wirkung von Viscum album als Antispasmodicum und Emeticum und Katharticum in großen Dosen ist bekannt; Rusby fand in Yungas und Mapiri eine Phoradendronart, welche als Sedativum für den Uterus, sowie zur Verhütung von Abortus angewandt wird. Über die Bestandteile der Droge ist nichts bekannt. (Drugg. Bull. Vol. III. No. 8, August 1889, p. 255.)

#### C. Bücherschau.

Kosmetik für Ärzte. Dargestellt von Dr. Heinrich Paschkis, Docent an der Universität Wien. 238 Seiten gr. 8°. Wien, 1890, Alfred

Hölder. Preis 5 Mark.

"Die nicht unbedeutende Litteratur", sagt der Verfasser im Vorwort zu seinem Werke, "welche die Kosmetik zum Gegenstande hat, umfaßt einerseits Werke, welche von Fabrikanten und Apothekern für ihre Fachgenossen, andererseits solche, welche von Laien für Laien verfaßt worden sind; die medizinische Wissenschaft ist derselben bisher ziemlich ferngeblieben. Und doch thut der Arzt Unrecht, die Verschönerungslehre zu vernachlässigen, denn durch die sachgemäße Behandlung derselben erweist er sich nicht nur den von kleinen Schönheitsmängeln gequälten Patienten gefällig, sondern er kann diese dadurch auch vor Schaden bewahren." Das Werk zerfällt in die vier Hauptabschnitte: die Haut, die Haare, die Nägel, der Mund; voraus geht eine historische Einleitung, welche in recht anziehender Weise die Entwickelung der Kosmetik schildert.

Das vom Verleger sehr gut ausgestattete Buch dürfte sich wegen der vielen darin befindlichen und, soweit es sich bei oberflächlicher Durchsicht beurteilen läfst, sorgfältig ausgewählten Vorschriften zu kosmetischen Mitteln auch für den Apotheker zur Anschaftung empfehlen.

G. Hofmann.

Apotheker-Schematismus von Österreich-Ungarn nebst den occupierten Ländern Bosnien und Herzegowina, sowie der Königreiche Rumänien und Serbien. 1889 bis 1890. Herausgegeben von Emerich Krenn, Magister der Pharmacie. Enns. Verlag von Ed. Hassenberger. Mk. 3,50.

Nach einem kurzen Vorwort, in dem die Herausgabe des Buches motiviert und dasselbe allen Branchen, die mit den Apotheken in Verkehr stehen, als zuverlässig empfohlen, und einem Inhaltsverzeichnis folgt eine statistische Übersicht. Aus derselben ersehen wir, wie hoch die Zahl der Apotheken a) der im Reichsrate vertretenen Länder, in wieviel Ortschaften und welche Zahl in den Hauptstädten, b) in den Ländern der ungarischen Krone, c) in Bosnien und der Herzegowina, d) in Rumänien und e) in Serbien. Angaben über die in den einzelnen Ländern vorhandenen Garnisons- und Garnisonsspital-Apotheken schließen sich an.

Seite 1 bis 82 sind nun alphabetisch zunächst die Ortschaften der ersten Abteilung aufgeführt unter Angabe des betreffenden Landes, Einwohnerzahl, Namens des Apothekenbesitzers, resp. Pächters oder Provisors, und des Assistenten, auch der Bezeichnung. Wo Nebengeschäfte betrieben werden, sind auch diese angegeben. Seite 83 bis 155 wird in gleicher Weise über die Apotheken der übrigen Länder berichtet. In derselben Reihenfolge und in übersichtlicher Form werden dann die pharmaceutischen Vereine und Gremien aufgezählt und dabei das Gründungsjahr, die Mitgliederzahl, die Namen des Vorstandes und der Ausschufsmitglieder meist mit angegeben. Hieran schließen sich die k. k. Universitäten. Bei allen finden wir die Namen der Lehrer und die von ihnen vertretenen verschiedenen Fächer bezeichnet. Seite 165 bis 167 gibt eine nach Produkten und Firmen geordnete Bezugsquellenliste alle wünschenswerte Auskunft. Unter der Rubrik "Fachlitteratur" sind unter Angabe des Preises eine lange Reihe hierzu gehöriger Werke, Zeitschriften und Kalender aufgeführt. Den Schluß bildet eine Werttabelle der gangbarsten Münzsorten in österreichischer Goldvaluta.

Das Buch ist allen denen, für die es geschrieben, zu empfehlen.

Jena.

Dr. Bertram.

Von der Gaea, Centralorgan zur Verbreitung naturwissenschaftlicher und geographischer Kenntnisse, herausgegeben von Dr. Herm. Klein, sind Heft 9 bis 11 erschienen. Das erstere beginnt mit einer Schilderung des an den Ufern des Rio de la Plata gelegenen Camps (Campo = freies Feld) von Dr. A. Seitz, in der das Pflanzen- und Tierleben besprochen, die Reichhaltigkeit namentlich an Insekten hervorgehoben wird. In der folgenden Abhandlung "hypnotische Studien" werden dieselben einer eingehenden Betrachtung unterzogen und auf die hierauf bezüglichen Erscheinungen und Ansichten bis Ende des vorigen Jahrhunderts — Mesmer 1778 — zurückgegriffen. Es werden dabei eine Reihe von gelungenen Versuchen und Experimenten angeführt, die nicht als Schwindel und Betrug bezeichnet werden können. Sie zu erklären ist noch nicht gelungen und bleibt der Zeit vorbehalten. Über Luftdruckerscheinungen und deren Ursachen berichtet Dr. P. Andries, Dr. G. Buchner über das Graphophon von Tainter (dazu 2 Abbildungen), S. 545 bis 558 finden wir eine der "Allgemeinen Forstzeitung" entnommene Abhandlung über den praktischen Wert phänologischer Beobachtungen von H. Hoffmann. Nach genauer Angabe, in welcher Weise diese auszuführen, die

Resultate zusammenzustellen und zu berechnen, geht der Verfasser näher auf die wertvollen Sehlüsse ein, die sich aus denselben ergeben. Die Frage, ob bereits derartige Beobachtungen mit der für wissenschaftliche Zwecke erforderlichen Genauigkeit angestellt werden können, wird von

ihm bejaht.

In dem X. Hefte gibt Dr. A. Seitz unter Beigabe von Abbildungen eine Schilderung der Capverdischen Inseln, des Lebens auf denselben und der Bedeutung des Hafens von São Vicente. Weitere Aufsätze behandeln das Institut Pasteur in Paris, seine Einrichtung und die Resultate nach dessen Impfmethode gegen den Bifs toller Hunde, die Paläontologie als selbständige Wissenschaft — Dr. K. Schwippel —, die Geschichte des Beleuchtungswesens — Dr. W. Große. — Graf Pfeil berichtet über Erdbeben und Seebeben, Dr. Kühnert über Schlaf, Schlaflosigkeit und Schlafmittel, und der Herausgeber über die photographische Aufnahme des großen Nebelfleckens in der Andromeda durch J. Roberts. Am Schluß der Hefte wird wie bisher unter den bekannten Rubriken auf neuere Entdeckungen und Erscheinungen hingewiesen. Die alten Freunde der Zeitschrift werden vom Inhalt auch dieser Hefte mit Interesse

Kenntnis nehmen. Das XI. Heft beginnt mit einer den Mitteilungen des deutschen und österreichischen Alpenvereins entnommenen Abhandlung, von J. Hann, über den Nutzen der täglichen Wetterkarten für den Alpenreisenden. Nachdem zunüchst der gegenwärtige Stand der Witterungskunde und die darauf begründeten praktischen Veranstaltungen besprochen, über die Einrichtungen der bekannten Wetterkarten Auskunft erteilt und an in verkleinertem Massstabe beigegebenen erläutert, wird angegeben, worauf bei Benutzung derselben zu achten. Weiter werden die besonderen Luftdruckverhältnisse in den Alpen und die dadurch bedingten lokalen Luftströmungen erörtert. Es wird ferner auf die vielfach unzutreffenden Wetterprognosen und das dadurch erzeugte Mifstrauen Bezug genommen, dabei aber erklärt, weshalb diese von einer Centralstelle ausgegebenen nicht für ganze Ländergruppen Geltung haben können. In Verbindung mit richtigen, zuverlässigen, lokalen Beobachtungen sind dieselben aber wohl geeignet, genügende Anhaltspunkte zur Beurteilung der kommenden Witterung zu bieten. Weiter folgt, p. 658 bis 662, die Wiedergabe eines von Prof. O. Stone in der mathematisch-astronomischen Sektion der amerikanischen Gesellschaft gehaltenen Rede über die Bewegungen innerhalb des Sonnensystems. In der nächsten Abhandlung werden die Wirkungen des Cocaïns und die Gefahren, die ein anhaltender Gebrauch desselben zur Folge hat, eingehend besprochen und einige hierauf bezügliche Krankenfälle als Belege vorgeführt. Zu erwähnen bleiben noch Aufsätze über Oberflächenströmungen und Temperaturen im Golf von Aden und im indischen Ozean, über den nautischen Unterricht — von Kapitän L. Marpelt. — P. 682 bis 686 finden wir eine interessante kulturhistorische Skizze von Dr. Efs: "Die Feinschmecker vor 1800 Jahren". Unter der Rubrik "neue naturwissenschaftliche Beobachter" wird über das Vorkommen von Diamanten in Meteoriten, über den Durchgang von Gasen durch Pflanzen, über Einwirkung von Kochsalz auf Bakterien, über Desinfektion etc. berichtet.

Jena. Dr. Bertram.

Encyklopädie der Naturwissenschaften, herausgegeben von Prof. Dr. W. Förster etc. — Erste Abteilung, 59. Lieferung, enthält: Handwörterbuch der Zoologie, Anthropologie und Ethnologie. 24. Lieferung. — Breslau, Eduard Trewendt, 1888. — 128 S. in gr. 80.

Vorliegende Lieferung, von "Nervenstimmung" bis "Ophiactis" reichend. beschenkt uns mit einer großen Anzahl von Artikeln, welche vorzugsweise ethnographischen und zoologischen Studien eine reiche Fundgrube bieten. Greifen wir aus der großen Fülle des Stoffs beispielsweise folgende Artikel heraus: "Nervenstimmung", "Nervensystem", "Nervensystementwickelung" (diese Abhandlung von Dr. H. Griesbach ist durch lehrreiche Abbildungen veranschaulicht), "Nestbau" (hier wird auch aus der Klasse der Fische der Nestbau der Stichlinge beschrieben), "Nestorianer" (eine christliche Sekte in Türkisch-Armenien, sich zur Lehre des Nestorius bekennend, wonach wohl das Göttliche und Menschliche in Jesus auch nach der Vereinigung zu einer Person sein eigentümliches Wesen bewahrt habe, Maria aber nicht als Gottes-, sondern nur als Christusgebärerin zu betrachten sei), "Netzhaut", "Neubritannier" (die Bewohner des Archipels von Neubritannien, von welchen, nach Brown's Erkundigungen, auf der Insel und unfern von der Küste ein Stamm mit einem merkwürdigen schwanzartigen Anhängsel leben soll [?]), "Neugriechen", "Neukaledonier", "Neuralanalyse" (Bezeichnung von Prof. G. Jäger für eine Methode, welche einen graphischen oder ziffermäßigen Aufschlufs über die in dem Artikel "Nervenstimmung" angegebenen physiologischen Vorgänge gibt), "Niadis" (ausgestoßener Stamm in der Präsidentschaft Madras, der für so unrein gilt, daß ihn nicht einmal ein Sklave berührt), "Niamniam" (die berüchtigten Menschenfresser von Central-Afrika), "Niere", "Noctiluca" (eines der wichtigsten Leuchtthiere des Meeres), "Naevus" (Mutter- oder Feuermal), "Nahrungsbedürfnis der Zwerge" (dasselbe erwies sich, verglichen mit demjenigen der Erwachsenen, als ungewöhnlich groß. So ergaben genaue Messungen von Ranke und C. v. Voit, dass, reduziert auf jedes Kilo Körpergewicht, der Zwerg "General Mite" beinahe doppelt soviel Eiweis und 2½ Mal soviel stickstofffreie Substanz zu sich nimmt, als ein normaler Arbeiter!), "Oberhaut", "Odschibwä" (Indianerstamm an den großen Seen der Vereinigten Staaten), "Oesophagus" (Speiseröhre), "Onchidium" (eine eigentümliche schalenlose Lungenschnecke vom Meeresstrand) u. s. w.

Zweite Abteilung, 51. und 52. Lieferung enthalten: Handwörterbuch der Chemie. 31. und 32. Lieferung. — Breslau, Eduard Trewendt, 1888 und 1889. — Je 128 S. in gr. 8°.

Inhalt der 31. Lieferung: "Magnesium" (S. 1 bis 28) von R. Biedermann. "Magnetismus" (S. 29 bis 35) von E. Wiedemann. "Malonsäure" (S. 36 bis 62) von Stochr. "Mangan" (S. 62 bis 106) von R. Bieder-mann. "Malonsäure" (S. 36 bis 62) von Stochr. "Mangan" (S. 62 bis 107) von R. Biedermann. "Margarin, Margarine" (S. 107 bis 113) von Wollny. "Mekonsäure" (S. 113 bis 124) von A. Weddige. "Mellithsäure und Derivate" (S. 124 bis 128) von O. Jacobsen.

32. Lieferung enthält: "Mellithsäure und Derivate" (S. 129 bis 135) von O. Jacobsen. "Mercaptane" (S. 135 bis 196) von A. Weddige. "Mesitylen und Derivate" (S. 196 bis 218) von O. Jacobsen. "Methylverbindungen" (S. 218 bis 242) von A. Weddige. "Milch" (S. 242 bis 256).

Ist der reiche Inhalt dieser beiden Lieferungen auch zum großen Teil mehr der rein wissenschaftlichen Chemie gewidmet, so bieten doch manche Artikel, wie "Magnesium", "Mangan", "Margarin", auch dem praktischen Pharmaceuten viel Interessantes und Wissenswertes und besonders der Artikel "Milch", der in der folgenden Lieferung zu Ende geführt werden wird, dürfte das allgemeinste Interesse hervorrufen. - So mögen auch diese neuen Lieferungen der "Encyklopädie der Naturwissenschaften" die hohe Bedeutung dieses großartigen Werkes in immer weitere Kreise tragen.

Fortsetzung des VI. Bandes dieses Handwörterbuchs, vom Artikel "Ophiarachna" bis "Parasitismus" reichend. Letzterer Artikel, aus der Feder von Prof. G. Jäger, bringt eine solche Fülle scharfsinniger Beobachtungen, dafs wir es uns nicht versagen können, bruchstückweise einige Stellen herauszugreifen. . . . . "Ein Wurm lebt im After eines Fisches nicht etwa von dessen Exkrementen, sondern mit halbem Leib aus der Afteröffnung vorschauend, angelt er nach den Tieren, welche durch die Exkremente des Fisches angelockt werden, er ist also nicht Kostgänger, sondern "Aftermiether". — Eine Art Gegensatz hierzu bildet das Verhältnis zwischen gewissen Einsiedlerkrebsen und Seeanemonen. Der Polyp lebt auf dem Hause des Einsiedlerkrebses, der sehr bedacht darauf ist, sich in den Besitz eines solchen zu setzen und darin zu erhalten, nicht, um sich von dem Krebs oder dessen Abfällen zu nähren, sondern umgekehrt: von dem, was der Polyp mit seinen nesselnden Armen erangelt, fällt immer etwas für den Einsiedlerkrebs ab und zugleich beschützt der nesselnde Polyp seinen Wirt vor manchem feindlichen Angriff, während andererseits der Polyp durch die Ansiedelung auf einem frei beweglichen Geschöpf die Vorteile der Ortsbewegungsfähigkeit geniesst. Man hat diese Vereinigungen deshalb auch als Freundschaftsverhältnisse oder als Mutualismus (Gegenseitigkeitsverhältnis) bezeichnet.".... "Auf die Stubenfliegen üben fast alle spezifischen Krankheitsstoffe des Menschen eine instinktive Anziehung aus und sie lecken mit Vorliebe an Kranken und deren Auswürfen; ist nun die Krankheit eine Schmarotzerseuche, wie es ja alle unsere Infektionskrankheiten sind, so ist die Gelegenheit zu direkter - und da die Fliege auch an Speisen und Getränken nascht, auch zu indirekter Übertragung gegeben. - Einige Käfergattungen wie Meloe, Lytta u. s. f., schmarotzen als Larven bei Bienen. Das Käferweibchen legt seine Eier unabhängig von diesen in den Boden, die ausgeschlüpften jungen Larven besteigen dann benachbarte Blütenpflanzen, bergen sich in den Kelchen, klammern sich an die abfliegenden Bienen, von denen sie dann in die Nester geschleppt werden. Die auf unseren Obst- und Waldbäumen schmarotzende Mistelpflanze wird dadurch auf neue Wirte übertragen, daß gewisse Vögel die Beere fressen, von dieser nur das Fruchtsleisch verdauen, die eigentlichen Samen dagegen nicht. Fällt dann der samenhaltige Kot des Vogels auf einen Baumast, so sorgt die klebrige Umgebung des Samens für dessen Befestigung gegen Regen und Wind und der spezifische Kot des Vogels für die nötige Düngung und der Same gelangt zur Keimung. Dieser letztere Fall führt uns zu der Übertragsweise, die man Wirtswechsel nennt und mit der gewöhnlich, aber nicht immer, auch ein Generationswechsel verbunden ist. Hier mögen die Bandwürmer als Beispiel genügen: Der Bandwurmwirt ist in der Regel ein Fleischfresser. Mit dem Kote desselben gelangen die Eier oder reifen Bandwurmglieder ins Freie, wo sie Gelegenheit haben, in passiver Weise sich an Pflanzen anzuhängen. Verzehrt nun ein Pflanzenfresser solche mit Bandwurmeiern verunreinigte Gewächse, so gelangt das Ei in ihm zur Entwickelung, der mit Haken bewaffnete Embryo bohrt sich vom Darm ins Innere und wächst zu einem Blasenwurm aus (Generationswechsel); von hier führt nur ein Weg zum Ausgangspunkt zurück: wenn ein Fleischfresser das Fleisch des Blasenwurmwirtes oder diesen ganz verzehrt, so wird die Blase verdaut und der daran gewachsene Bandwurmkopf wird frei, um sich zum Bandwurm auszuwachsen. Somit ist die Existenz solcher Schmarotzer an zwei verschiedene Wirtsarten geknüpft, den Blasenwurmwirt und den Bandwurmwirt, und diese müssen selbst in einer ganz bestimmten biologischen Beziehung stehen, nämlich als Beuteltier und Raubtier, also wie Maus und Katze. In unserer Kulturwirtschaft spielen der Hund und, insofern er Fleischfresser ist, der Mensch die Rolle des Bandwurmwirtes, während unser Schlachtvieh der Blasenwurmwirt ist; da aber der Mensch auch

Pflanzen geniefst, so spielt er eine Doppelrolle in diesem Wirtswechsel, er kann auch die des Blasenwurmwirts für die Bandwürmer des Hundes und seine eigenen übernehmen. Aber selbst in diesem engen Verband kommen die Gesetze der Spezifität sofort zum Ausdruck und zwar so: nicht alle Hundebandwürmer benutzen als Blasenwurmwirte unsere Schlachttiere und den Menschen, sondern einer davon nur Hasen und Kaninchen, und eine zweite Art bedient sich eines anderen Schmarotzers des Hundes, der Hundelaus, als Blasenwurmwirt, indem die Laus die Bandwurmeier verzehrt und in sich entwickelt. Schmarotzern auf Pflanzen kommt Wirtswechsel mit oder ohne Generationswechsel vor. Die bekanntesten sind die Rostpilze . . . . . " - Von den zahlreichen Artikeln zoologischen und ethnologischen Inhalts heben wir beispielsweise noch hervor: "Orang-Kubu" (Volksstamm auf Sumatra), "Orthoceras" (ausgestorbene Cephalopodengattung aus der Verwandtschaft von Nautilus), "Osmanen", "Osseten" (Volk im mittleren Kaukasus), "Oxyuris" (Gattung der Fadenwürmer Nematoda), "Paharia" (ureingeborenes Volk Indiens), "Papua", "Paradiseïdae" (Paradiesvögel) u. s. w. Endlich verdient höchste Beachtung der Artikel Dr. H. Griesbach's: "Paläontologische Formationen". erläutert durch eine Reihe wertvoller Tabellen über die Entwickelung des organischen Lebens auf der Erdoberfläche und über die Reihenfolge der geologischen Perioden.

Dritte Abteilung, 1. Lieferung, enthält: Handbuch der Physik. 1. Lieferung. — Breslau, Eduard Trewendt, 1889. 128 S. in gr. 80.

Es ist gewifs ein glücklicher Gedanke des Herausgebers der Encyklopädie der Naturwissenschaften gewesen, einem längst fühlbar gewordenen Bedürfnis abzuhelfen durch ein Handbuch, welches den gegenwärtigen Zustand physikalischen Wissens in möglichster Vollständigkeit umfassen soll. Dieses Werk, auf etwa 120 Druckbogen oder 15 Lieferungen berechnet, zusammen in 3 Bänden vereinigt, wird herausgegeben von Prof. Dr. A. Winkelmann in Jena, unter Mitwirkung einer Anzahl hervorragender Spezialforscher auf diesem-Gebiete. Es erschien dem Herausgeber zweckmäßig, statt der lexikologischen Anordnung eine solche zu wählen, welche dem Inhalt der betrachteten Gegenstände angepasst ist. Deshalb ist, den Hauptgruppen der physikalischen Erscheinungen entsprechend, die folgende Reihenfolge in Aussicht genommen; 1. Allgemeine Mechanik; 2. Feste, flüssige und gasförmige Körper; 3. Akustik; 4. Optik; 5. Wärme; 6. Magnetismus und Elektricität. - Vorliegende 1. Lieferung, die allgemeine Mechanik umfassend, verbreitet sich über folgende, zum Teil durch Illustrationen veranschaulichte Artikel: "Grundbegriffe der Physik", "Absolutes Maßund absolute Einheiten", "Mechanik starrer Körper. Einleitung und Prinzipien", "Statik", "Dynamik", "Einfache Maschinen", "Fall und Wurf", "Wage und Wägung". — Der Verfasser der meisten dieser Kapitel ist Dr. F. Auerbach in Breslau, nur der Artikel "Absolutes Mass" ist von Prof. A. Oberbeck in Greifswald. — Ist das Werk in erster Linie auch mehr für den Fachmann bestimmt, so wird doch auch der praktische Pharmaceut eine Fülle von Anregung und Belehrung in diesem Handbuch finden, dessen Subskriptionspreis pro Lieferung 3 Mark beträgt.

Fortsetzung der Abhandlung "Die Pilze" von Prof. Dr. W. Zopf. — Nachdem der I. Abschnitt, "Morphologie der Organe", zum Abschluß gebracht worden, behandelt der II. Abschnitt die Fruktifikationsorgane, und zwar in folgenden Kapiteln: A. Exosporen- oder Conidienfruktifikation, I. Modi der Exosporen- oder Conidienbildung und Beschaffenheit der Conidien, II. Formen der conidienbildenden Organe: 1. Der fädige Conidienträger, 2. Das Conidienbündel, 3. Das Conidienlager, 4. Conidienfrüchte. B. Endosporen- oder Sporangien-

fruktifikation: 1. Der fädige Sporangienträger, 2. Sporangienlager, 3. Sporangienfrüchte, 4. Entwickelungsgeschichte der Sporangienfrüchte. C. Zygosporenfruktifikation. D. Gemmen (Brutzellen, Chlamydosporen). E. Monomorphie, Dimorphie und Pleomorphie der Fruktifikation. F. Mechanische Einrichtungen zur Befreiung der Sporen. Dieses wichtige und interessante Kapitel schildert die verschiedenen Einrichtungen der Sporenbefreiung in folgender Gruppierung: 1. Einrichtungen zur Ablösung der Conidien von einander und von ihren Trägern. 2. Einrichtungen zur Abschleuderung von Conidien, Sporangien und fruchtförmigen Organen: a) Spritzmechanismus, b) Schnellmechanismus, c) Drehbewegungen. 3. Einrichtungen zur Befreiung der Endosporen aus den Sporangien der Phycomyceten. 4. Einrichtungen zur Herausschleuderung (Ejakulation) der Sporen aus den Schläuchen der Ascomyceten: a) Simultane Ejakulation, b) Succedane Ejakulation. 5. Einrichtungen zur Herausbeförderung der Conidien aus den Conidienfrüchten. 6. Einrichtungen zur Befreiung der Schlauchsporen aus den Behältern nicht ejakulierender Schlauchpilze. — Der III. Abschnitt verbreitet sich über die Morphologie der Zelle und der Gewebe und bespricht Zellbau (Membran, Plasma, Zellkern), Zellbildung und Verbindung der Zellen zu Systemen (Geweben). - Der IV. Abschnitt, dessen Schlufs in die folgende Lieferung hinüberreicht, ist der Physiologie gewidmet und behandelt die chemischen Bestandteile der Pilze und Flechten resp. Flechtenpilze und zwar: A. Die anorganischen Bestandteile, B. die organischen Bestandteile (Kohlehydrate, Pflanzensäuren, aromatische Säuren). - Das tote Inhaltsverzeichnis, welches wir hier gaben, gewinnt sofort Leben, wenn wir mit Hilfe der vorzüglichen Illustrationen (63 Abbildungen mit mehreren Hunderten einzelner Figuren!) in die anziehende und lichtvolle Darstellung des Verfassers uns vertiefen. Ganz besonders ansprechend dürfte das Kapitel über die Fruktifikationsorgane für den Botaniker sein, während der Chemiker im IV. Abschnitt mannigfache Anregung finden wird. Sind doch von allen Kryptogamen gerade die Pilze und Flechten am besten vom chemischen Standpunkte aus beleuchtet worden!

Zweite Abteilung, 53. Lieferung, enthält: Handwörterbuch der Chemie. 33. Lieferung. — Breslau, Eduard Trewendt, 1889. —

128 S. in gr. 80.

Der in der 32. Lieferung begonnene wichtige Artikel "Milch" von Prof. Emmerling wird zu Ende geführt (S. 257 bis 274), indem Verfasser zunächst über Kephir, dann über die Milch anderer Tiere und schließlich sehr eingehend, durch Tabellen und Illustrationen veranschaulicht, über Milch analyse sich ausspricht. — Es folgen die Artikel "Milchsäure" (S. 274 bis 300) von Dr. Berend, "Mineralöle, Paraffin und Ceresin" (S. 300 bis 346) von Prof. Engler und Dr. Herbst, "Molybdän" (S. 347 bis 375) von R. Biedermann und die Einleitung zu dem umfangreichen Artikel "Naphtalingruppe" (S. 376 bis 384). — Auch aus dieser Lieferung des chemischen Handwörterbuchs wird der praktische Pharmaceut vielfache Belehrung schöpfen.

Dritte Abteilung, 2. Lieferung, enthält: Handbuch der Physik.

9 Lieferung

Fortsetzung des I. Bandes "Allgemeine Mechanik", mit den Artikeln: "Wage und Wägung", "Dichte", "Pendel", "Kreiselbewegung", "Allgemeine Gravitation", "Aggregatzustände", "Elasticität im allgemeinen", "Zug und Druck", — sämtlich von Dr. F. Auerbach verfaßt. — Wir haben, gelegentlich der Besprechung der 1. Lieferung, unseren Lesern den Plan dieses neuen Handbuchs der Physik bereits mitgeteilt und glauben, nach Einblick in den reichen Inhalt der 2. Lieferung, berechtigt zu sein, das

Buch als ein wissenschaftliches Werk ersten Ranges zu bezeichnen, welches eine fühlbare Lücke in unserer Litteratur auszufüllen

berufen sein dürfte.

Fortsetzung der Abhandlung "Die Pilze" von Prof. Dr. W. Zopf. Verfasser führt in dieser neuen Lieferung den IV. Abschnitt, die Physiologie umfassend, zu Ende, indem zunächst die Fette, die ätherischen Ole, die Harze, dann in sehr eingehender Weise die Farbstoffe der Pilze geschildert werden. Da eine wissenschaftliche Klassifikation der Pilzpigmente zur Zeit unmöglich ist, so hat Verfasser die Gruppierung nach mehr äußerlichen Momenten gegeben, und zwar in folgender Zusammenstellung: 1. Gelbe oder gelbrote Farbstoffe, 2. gelbe oder gelbrote Pigmente von nicht lipochromartiger Natur, 3. rote Farbstoffe, 4. grüne, 5. blaue bis blaugrüne, 6. violette, 7. braune Farbstoffe, Im 8. Kapitel wird die Kombination der Farbstoffe mit einander und mit anderen färbenden Substanzen, im 9. die Verbreitung der einzelnen Farbstoffe besprochen, das 10. Kapitel behandelt die Umwandlungen der Farbstoffe. -Es folgen die Glykoside, die Alkaloïde, die Gallenstoffe, dann die Eiweißstoffe, Amide und Verwandte. Dieses letztere umfangreiche Kapitel verbreitet sich auch über die mannigfaltigen erscheinungen. - "Atmung, Wärme- und Lichtentwickelung", "Einfluss äußerer Kräfte auf Vegetation, Fruktifikation und sonstige Lebensvorgänge", "Bewegungserscheinungen", endlich "Lebensthätigkeit und Leben schädigende Agentien" — dies sind die Themata, welche in lichtvoller Darstellung in diesem interessanten und wichtigen Abschnitt zur Erörterung gelangen. — Der V. Abschnitt, von der Biologie handelnd, schildert im 1. Kapitel den Saprophytismus, im 2. den Parasitismus und bringt den Anfang des 3. Kapitels, den Symbiotismus oder die Symbiose betrachtend, nämlich die organische Verbindung von Pilzen mit anderen Gewächsen zum Zwecke gegenseitigen Austausches von Nährstoffen. Von höchstem Interesse dürfte für jedermann das 2. Kapitel sein, welches die zahlreichen durch Pilze hervorgerufenen Krankheiten der Tiere und des Menschen und den Kampf der tierischen Zellen und Gewebe mit den eingedrungenen Pilzzellen zur Darstellung bringt.

Zweite Abteilung, 54. und 55. Lieferung enthalten: Handwörterbuch der Chemie. 34. und 35. Lieferung. — Breslau, Eduard Tre-

wendt, 1889. - 120 und 112 S. in gr. 80.

Diese beiden Lieferungen bringen die Fortsetzung und den Schlufs des Artikels "Naphtalingruppe" von Prof. Dr. A. Ladenburg und Dr. H. Baurath und beschenken uns mit einer chemischen Monographie, welche mit erschöpfender Gründlichkeit wohl alles umfaßt, was über das Naphtalin und seine Derivate erforscht und veröffentlicht worden ist. Sind es doch nicht weniger als 1175 Litteraturnachweise, welche die Verfasser als Quellen ihres Studiums anführen! Das der 35. Lieferung beigegebene Register beschliefst zugleich den VII. Band des "Handwörterbuches der Chemie", eines Werkes, das für die gesamte chemische Litteratur von wahrhaft klassischer Bedeutung zu werden verspricht.

A. Geheeb.

Twenty-fifth Annual Report of the Alumni Association with the exercises of the 68th Commencement of the Philadelphia College of

Pharmacy for the year 1888,89. Philadelphia 1889.

Der Jahresbericht umfast auf 256 Seiten alle während des Geschäftsjahres in Bezug auf die genannte Gesellschaft vorgekommenen Ereignisse; er bringt Mitteilungen über die veranstalteten Versammlungen, über die in denselben gehaltenen Reden, über die wissenschaftlichen Leistungen, verliehenen Preise, Prüfungsaufgaben etc., sowie Nekrologe der verstorbenen Mitglieder. Am Schlusse finden sich die Statuten der Gesellschaft.

Heidelberg.

Ludwig Reuter.

The Pharmaceutical Era, an illustrated monthly magazine, devoted to the interests of pharmaceutical science and practice. Detroit,

Oktober 1889.

Wir kommen auf diese im dritten Jahrgange stehende, von bewährter Hand geleitete Fachzeitung heute zu sprechen, weil wir nicht versäumen wollten, auf eine ganz vorzügliche und höchst praktische Neuerung, welche zum ersten Male — so viel uns bekannt ist — von einer Fachzeitung eingeführt ist, aufmerksam zu machen. Jeder Monatsnummer ist nämlich ein vollständiger Jahres-Index beigegeben, so daß man jeden Augenblick mit leichter Mühe die während des Jahres über ein und dasselbe Thema erschienenen Arbeiten nicht nur, sondern sogar genaue Angaben derjenigen Nummern von inländischen und ausländischen Zeitschriften, in welchen die Arbeiten zuerst erschienen sind, auffinden kanu. Wir empfehlen diesen praktischen Modus allen Herausgebern wissenschaftlicher Zeitschriften.

Heidelberg.

Ludwig Reuter.

Digest of Criticisms of the United States Pharmacopoeia: sixth decennial revision 1880. Published by the Committee of revision and publication of the Pharmacopoeia of the United States of America.

Part II. New-York 1889.

Früher haben wir bereits des I. Teiles dieses nützlichen und für die Bearbeiter der neuen Vereinigten Staaten-Pharmakopöe wertvollen Werkes gedacht, von welchem nunmehr ein 277 Seiten umfassender 2. Teil vorliegt. Im Vorworte finden wir u. a. eine Liste der allenfalls nicht wieder zur Aufnahme gelangenden Artikel, darunter Flores Aurantii, Cascarilla, Cydonium, Chirata, Galbanum, Kamala, Menispermum, Matico, Mucilago Cydonii, Spiritus Aetheris, Trochisci Morfinae et Ipecacuanhae, Ustilago, Vinum Aloës, Viola tricolor etc., ferner eine Liste von zur Aufnahme empfohlenen Artikeln, von welchen wir besonders Adonis, Agaricin, Aloinum, Convallaria, Glonoinum, Homatropin, Hyoscin, Piper Methysticum, Quininae et Ureae Hydrochloras, Rhamnus Purshiana, Saccharin und Salol hervorheben.

Heidelberg.

Ludwig Reuter.

66. Jahresbericht der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische

Kultur. Breslau, G. P. Aderholz' Buchhandlung.

Die Jahresberichte der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur, wovon der vorliegende der sechsundsechzigste ist und das Jahr 1888 umfaßt, erfreuen sich andauernd einer allgemeinen Beachtung und sie verdienen dieselbe auch in vollem Maße. Denn die in Rede stehenden Jahresberichte enthalten nicht bloß die üblichen Mitteilungen, wie sie ein Verein über seine äußeren Verhältnisse und seine Wirksamkeit zu geben pflegt, sondern sie bringen jedesmal auch eine große Reihe interessanter Berichte über die Thätigkeit der einzelnen Sektionen (für Physik und Chemie, Botanik, Medizin, Geographie, Geschichte etc.), aus denen sich die Gesellschaft zusammensetzt. So ist auch in diesem Jahre der "Jahresbericht" reich ausgestattet mit interessante Mitteilungen aller Art.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt. Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

## Verzeichnis

über Band 227 des Archivs der Pharmacie (3. Reihe Band 27).

(Jahrgang 1889.)

#### I. Sachverzeichnis.

Alkoholismus, Strychnin da-

|   | gegen; von S. Jaroschewski        |
|---|-----------------------------------|
| Acidum salicylicum, Prüfung;                            | 1004                              |
| von B. Fischer 708.                                     | Aldehydblau, von L. Gatter        |
| Acetanilid und Acettoluid                               | mann und G. Wichmann 366          |
| im Organismus; von M. Jaffe                             | Aldehyd, Nachweis im Brannt       |
| und P. Hilbert 84.                                      | wein; von Bisoguerebbe 419        |
| Acet - Orth - Amidochinolin:                            | Aluminium, Wertigkeit; von A      |
| von G. M. Kyritz 549.                                   | Combes 610                        |
| Adenin, Verhalten; von G. Thoifs                        | sesquiund-persulfid; von          |
| 556.  | Wade 280                          |
| Adenin und Guanin, Bestim-                              | - acetico-tartar., Anwendung      |
| mung; von S. Schindler 557.                             | von S. Holste 1003                |
| Adonis vernalis, Anwendung;                             | - Pflanzenbestandteil; von A. H.  |
| von Podwissotzky 141.                                   | Church 571                        |
| Äther, Verunreinigung; von L. de                        | Ameisensaures Natrium als         |
| Koninck 184.  | Reduktionsmittel; von F.          |
| - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> haltend; von H. Brunner | Nelissen 34                       |
| 318.  | Ammoniak und Chlor aus            |
| - Prüfung; von L. de Koninck                            | Chlorammonium; von L              |
| 124.  | Mund 660                          |
| Äthyläther enthält Vinyl-                               | Ammoniumbromid; von K.            |
| alkohol; von Th. Poleck und                             | Thümmel 270                       |
| K. Thümmel 961.   | - Darstellung; von E. Boretti 120 |
| Äthylenalkohol, Oxydation; von                          | Ammoniumjodid, Darstellung        |
| M. Gläser und Th. Marowski;                             | von J. C. Falck 1052              |
| 1038.   | Amylalkohol, Verharzung; von      |
| Agaricinsäure; von Fr. Hof-                             | L. v. Udránszky 464.              |
| meister 757.  | - furfurolfreier; von L. von      |
| Alkaloid, Entfernung des Chloro-                        | Udránszky 464.                    |
| phylls bei der Bestimmung; von                          | Amylenhydrat, Anwendung und       |
| H. Beckurts 996.  | Wirkung; von J. v. Mering 858.    |
| - Verwendung borsaurer; von A.                          | Anagyrin; von E. Hardy und        |
| Petit 567.  | N. Gallois 240.                   |
| Alkohol, Äthyl-, Einfluss auf den                       | Andromedotoxin, Verbreitung;      |
| Stoffwechsel; von H. Keller 373.                        | von P. C. Plugge 164.             |
| - Bestimmung des Fuselöles; von                         | Anilintinte, Haltbarkeit; von     |
| C. Windisch 322.  | Grant 236.                        |
| Arch. d. Pharm. XXVII. Bds. 24. Heft.                   | 73                                |
|   |                                   |

| Anilin, Verbindung mit Chlor-                             | Aqua Plumbi, Fassung der Phar-  |
|---|---|
| säure und Überchlorsäure; von                             | makopöe-Kommission 344.   |
| Ch. Girard u. L. L'Hote 477.                              | - Rosae, Fassung der Pharma-  |
| Anhalonium Lewini, Bestand-                               | kopöe-Kommission 344.   |
| teile und giftige Wirkung; von                            | Aquae destillatae, Fassung der  |
| L. Lewin 131.   | Pharmakopöe-Kommission 337.   |
| Anthemis nobilis, Bestandteile der Blüten; von E. Amerman | Arekanufs, Alkaloide darin; von<br>E. Jahns 273.                                      |
| 523.  | Arsen, Dampfdichte; von H. Biltz  |
| Anthrarobin, Darstellung und                              | und V. Meyer 463.   |
| Wirkung; von G. Behrend 134.                              | - Nachweis kleinster Mengen; von  |
| Antifebrin, Auffindung im Phen-                           | F. A. Flückiger 1.  |
| acetin; von M. J. Schroeder                               | - von E. Ritsert 708.   |
| — äußerliche Anwendung; von                               | - Trennung von Antimon; von C.<br>Koehler 406.  |
| Newth 758.  | Arsengehalt des Knochen-  |
| - Unterscheidung vom Phenacetin;                          | mehles; von H. Fresenius 272.   |
| von H. Hirschsohn 124.                                    | Arsenige Säure, Einwirkung von  |
| - von E. Ritsert 320.                                     | Säurechloriden; von O. Pohl 649.  |
| Ausscheidungsstoffe; von Moer-<br>ner 1050.               | Arsenigsaures Natrium im<br>Jodmethyl, Einwirkung; von                                |
| Antifebrinvergiftungen; von                               | H. Klinger und Kreutz 183.  |
| Pauschinger u. E. Fürth 803.                              | Arsensäure, Einwirkung des  |
| Antimon, Trennung vom Arsen;                              | Schwefelwasserstoffs; von L. W.   |
| von C. Koehler 406.                                       | Mc Cay 659.   |
| Antipyrin; Wirkung und Anwendung; von Hinkel 237.         | Arsentrioxyd, Verbindung mit<br>Jod- und Bromnatrium; von Fr.                         |
| - Reaktion; von Stark 718.                                | Rüdorff 79.   |
| - Einschlufsmittel; von B. L.                             | Arsenvergiftung mit grünen  |
| Batterburg 564.   | Lichtern 717.   |
| Antiseptica, gegenseitige Zer-<br>setzung 283.            | Asclepias cornuti und tuberosa, Bestandteile; von F. B.                               |
| setzung 283.<br>Aqua Aurantii Florum,                     | Quackenbusch 522.   |
| Fassung der Pharmakopöe-Kom-                              | Asellin; von Gautier und  |
| mission 339.  | Mourgues 281.   |
| - Amygdalarum amararum,                                   | Atropin, Handelssorten; von   |
| Fassung der Pharmakopöe-Kom-<br>mission 337.              | Gehe & Comp. 509.<br>Atomgewichte, Einheit; von                                       |
| - Calcariae, Fassung der Phar-                            | W. Oswald 650.  |
| makopöe-Kommission 339.                                   | - Zahlenverhältnisse; von S.  |
| - carbolisata, Fassung der                                | Stransky 463.   |
| Pharmakopöe-Kommission 340.                               | Australen in Terpentinöl; von<br>Th. Barbier und J. Hilt 762.                         |
| — chlorata, Fassung der Phar-<br>makopöe-Kommission 341.  | Arzeneimittel, Verbrauch; von   |
| - Cinnamomi, Fassung der                                  | Bourgoin u. Beurmann 135.   |
| Pharmakopöe-Kommission 341.                               | Arzenei, Zeit der Gabe; von R.  |
| - des tillata, Fassung der Phar-                          | Christison 565.   |
| macopöe-Kommission 341.                                   |   |
| - Foeniculi, Fassung der Phar-<br>makopöe-Kommission 342. |   |
| - Menthae crispae, Fassung                                | <b>13.</b>  |
| derPharmakopöe-Kommission 343.                            | Bakterien als Fermente; von   |
| - Menthae piperitae, Fassung                              | Lander und Macfayden 905.   |
| derPharmakopöe-Kommission343.  picis, Fassung der Pharma- | <ul> <li>bleichende; von Raulin 139.</li> <li>reduzierende Wirkung; von F.</li> </ul> |
| kopöe Kommission 343.                                     | Cahen 83.   |
| 1   |   |

| Bakterien als Fermente; Wirkung des Pasteurisierens; von H. van Geuns 1048.  — Verhalten im Wasser; von J. Karlinski 853.  — Milchkot; von A. Baginsky 128. Bakteriologisches 326.  — Arbeiten für den Apotheker; von G. Marpmann 49. Bandwurmmittel 1003. — neues; von M. Thiel 470. Basidiomyceten, Bestandteile; von K. Fritsch 193. Baumwollensamenöl, Prüfung mit Goldchlorid; von F. H. Moerk 521. Bassia latifolia, Bestandteile des Milchsaftes; von E. Heckel und F. Schlagdenhauffen 430. Bayöl; von O. Mittmann 529. Benzaldehyd; von A. Pinner 45. — Verdichtungen mit Phenol und Thymol; von Russanow 1040. Benzolderivate, homologe; von P. Krafft und J. Goettig 81. Benzolderivate, homologe; von P. Krafft und J. Goettig 81. Benzoës aure, Darstellung aus Harz; von A. Starting 410. Benzoës örten; von F. Moody 186. Benzoës äure, Darstellung aus Harz; von A. Starting 410. Benzylcyanid, Kondensation; von H. O. Frost 371. Berberin und Hydroberberin; von H. Schreiber 83. Berlinerblau, Sorten, Darstellung; von Guignet 476. Betaïn und Cholin in Vicia sativa; von A. Ritthausen 849. Betelöl; von J. Bertram und F. Gildemeister 652. Bier, Gehalt an schwefeliger Säure; von Fr. Pfeifer 1046. — Haltbarkeit in Flaschen; von A. H. Alten 328. Biercouleur, Pilzkeime darin; von A. H. Alten 328. Biercouleur, Pilzkeime darin; von A. Bail 279. Bismuthoxyjodid, Darstellung und Pröfung, von Ch. F. Graene | Bis muth. salicylic., Anwendung; von J. Ehring 381.  — subnitric., giftige Wirkung; von Dalché und Villejean  — subnitric. und subcarbon., Gehalt an Arsen; von R. Hawker; 418.  Bitterman del wasser, Verhalten gegen Morphin; von H. Warnecke und C. Neufs 125, 230.  — und Morphinchlorid; von L. Reuter 800.  Blackberry brandy; von J. P. Kelly 1050.  Blasenkatarrh, Mittel dagegen; von Mosetig-Moorhof 1142.  Blatta orientalis, Wertbestimmung; von L. Reuter 868.  Blau, ägyptisches oder Victoria-; von F. Fouqué 665.  Blausäurevergiftung, Wirkung; von J. Geppert 1001.  Blei, Bestimmung; von M. Y. von 284  Bleichen durch Bakterien; von Raulin 139  Bleiglätte, Prüfung; von Th Salzer 125  — verfälschte; von E. Reichard 753  Bleikammerprozefs; von G. Lunge 81  Bleisuperoxyd, Prüfung; von L. de Koninck 184  Bleizinnlegierungen, spez. Gewicht; von Schlegel 1047  Blutfarbstoff, Eigenschaften von Hoppe-Seyler 559  Boden, Stickstoffgehalt und Verbrauch; von P. P. Deherain 907  Bohnen, grüne, Vergiftung; von Raynaud 138  Borneol, physiologische Wirkung von R. Stockmann 237  Borsäure, als Konservierungs mittel fraglich; von J. Mattern 658  — schädliche Wirkung; von G. T. Welch 802  — Vorkommen in den Pflanzen von C. A. Crampton 651  Bortrichlorid, Darstellung; von L. Gattermann 276  Bor von M. Siliainm Darstellung; von L. Gattermann 276  Bor von M. Siliainm Darstellung; von L. Gattermann 276  Bor von M. Siliainm Darstellung; von L. Gattermann 276 |
|--|--|
| Bismuthoxyjodid, Darstellung   | L. Gattermann 276  |
| und Prüfung; von Ch. E. Greene   | Bor und Silicium, Darstellung  |
| 573.   | von L. Gattermann 275  |
|  | . (0)  |

Branntwein, Untersuchung und Cascara sagrada, Verfälschung des Extraktes Gehalt am Fuselöl; von E. Sell 37. 110Ĭ. - Nachweis von Fuselöl; von L. - - falsche; von J. Mofs 521.- - Entbitterung; von Wright v. Udránszky - Nachweis von Aldehyd; von Bisoguerebbe 419.Catechusorten, Untersuchung; von J. S. Reider Brenzweinsäure und Glykolsäure, Vorkommen im Wollvon H. Trimble 44 schweiß; von A. und F. Buisine Calciumphosphat, saures, Anwendung; von Schoepp 803. Bromäthyl und Bromäthylen Canthariden, Untersuchung; von J. B. Nagelvoort Cerealien, Vorkommen von Bak-Brombeerbranntwein; von J. 1050.terien; von K. B. Lehmann 1047. P. Kelly Cera amylata; von H. Hager 510. Brom-, Chlor-und Jodwasser-Chaudoo; von M. Lalande 569. stoffsäure, Verhalten Licht und Sauerstoff; von A. Chatelguyon, Mineralwasser 474. dess.; von Gahan Richardson Chinaalkaloide, Verhalten; von Bromkalium, schädliche Wir-H. Skraup, H. Schnider-schitz und J. Würstl 464. kung; von Doyon und Andry 718.- Konstitution; von J. H. Skraup Bronze, Ursprung derselben; von und A. Würst 761.Berthelot Brou-Injektion 382.Chinäthonsäure, Darstellung; Brucin, Trennung vom Strychnin; von V. Lehmann Chinapflanzungen auf Java; von J. E. Gerock 159. Butter, Untersuchung in Schweden; von van Romunde 424, 671. Chinarinden aus Columbia u. von L. F. Nilson nach Reichert-Alkaloidgehalt; von Howard — Untersuchung Meissl; von E. v. Raumer und 322.- von Java; von van Romunde R. Sendtner - Untersuchung; von B. Röse 329. Löslichkeit der Bestandteile; von - Nachweis des Margarins; 93. E. Landrin V. Planchon Chininsulfat, Handelssorten; von H. Paul und J. Cownley 517. C. Chinolin, Iso-; von A. Claus und A. Edinger Cadmium sulfid; von N. v. Klo-654.Chokolade, abführende; von bukow 1143. Calciums ulfat, Verwendung; von Giraud jun. 808. Chlor, Bestimmung; von Linos-V. Knaggs Calendulapräparate; von C. sier und Lignon 186. - und Ammoniak aus Chlor-Mumma ammonium; von L. Mund 660. Calophyllum Inophyllum; von Chlor-, Brom- und Jod-D. Hooper wasserstoffsäure, Verhalten Capsaicin, Lagerung dess.; von gegen Licht und Sauerstoff; von A. Meyer A. Richardson Carbazol u. Pyrrol, Reaktionen; Chloralamid; von v. Mering von S. C. Hooker Carbollösungen, Verhalten bei 798.niederer Wärme; von H. Suillot Chloralhydrat, Wirkung auf Glas; von L. Reuter 799 475. und H. Raynaud Chlorate, Wirkung auf den Or-Carbolsäure, synthetisch dar-

897.

616.

gestellte

— ätzende Wirkung; von P. Carles

ganismus; von L. Riefs

Schacht

Chloroform, Verhalten; von C.

865.

| Chloroform, Salzsäure in den  |
|---|
| Verbrennungsgasen; von A.   |
| Schneider 609.  |
| Chloroformwirkung, Mittel   |
| dagegen 804.  |
| Chlorwasserstoff, Vorlesungs-   |
| versuche; ven A. Alessi 460.  |
| Cholera, Quecksilberchlorid dagegen 330.  |
| gegen 330.<br>von A. Yvert 382.   |
| Cholesterin, Vorkommen; von   |
| J. B. Nagelvoort 1139.  |
| Cholin und Betaïn in Vicia  |
| sativa; von Ritthausen 849.   |
| Chromate; von E. Jaeger und   |
| G. Krüfs 1040.  |
| - und Mangansuperoxyd,<br>Bestimmung; von La Harpe u.   |
| Bestimmung; von La Harpe u.   |
| F. Reverdin 669.<br>Chromsäure, Wirkung bei Fuß-  |
| schweifs 903.   |
| Chrysanthemum cinerariae-   |
| folium und roseum; von W.   |
| Kirkby 42.  |
| Cinchona, Kreuzungen und Alka-  |
| Cinchona, Kreuzungen und Alka-<br>loidgehalt; von D. Hooper 41.                                 |
| Cinnamylcocain; von C.  |
| Liebermann 179.   |
| - Vorkommen; von F. Giesel 995.<br>Citronen, Kultur in Florida 234.<br>Citronen- und Weinsäure, |
| Citronen, Kultur in Florida 234.  |
| Citronen- und Weinsaure,  |
| Bestimmung in Gemischen; von  |
| J. S. Ward 185.  - haltbare Lösungen; von C.  |
| Reinhardt 35.   |
| Coca, Anbau und Gehalt an Alka-   |
| loid; von Howard 422.   |
| Cocablätter, Gehalt an Cinna-   |
| mylcocaïn; von F. Giesel 995.<br>Cocaïn; von A. Einhorn 80.                                     |
| Cocain; von A. Einhorn 80.  |
| <ul> <li>Bereitung; von A. Knoll 229.</li> <li>Bereitung und Synthese; von</li> </ul>           |
| - Bereitung und Synthese; von   |
| C. Liebermannu. F. Giesel 80.   |
| - Nebenalkaloide; von A. Ein-<br>horn 370.  |
| - schädliche Wirkung; von   |
| Wölfler 802.  |
| Cocaïne, weitere; von C. Lieber-  |
| mann 275.   |
| Cocaïnreaktionen 994.   |
| Cocainhydrochlorat, Farben-   |
| reaktion; von L. Reuter 799.<br>Cocaïn. hydrochloric., Prüfung:                                 |
| Cocain hydrochloric, Prüfung:   |
| von M. Goeldner 898.  |
| Cochenille, Nachweis in Nahrungsmitteln; von Lagorge 94.  |
| rangomment, von magorge 34.   |

Coffeinbenzoat, Zersetzung in Arzeneien; von A. Raynau Coffeincitrat, käufliches; von 420. W. Kader Coffeinoxalat; von R. Leipen Colchicum-Vergiftung, Nachweis; von C. Brauner 385. Columbia, Kakaokultur in Kultur der Chinabäume: von Howard Collodium, Klärung; von J. 709. Kranzfeld Copaifera Gorshiana 235. Copaivabalsam, Anwendung: von Beach 1052.Copaivabalsam pillen; von E. Dieterich 1094.Coronilla scorpioides, Wirkung; von Cardet 1052.Creolin und seine Bestandteile; von A. Henle - Jeyes; von Beckurts u. Otto Creoline; von Th. Weyl Cruciferen, schwefelhaltige Verbindungen; von W. J. Smith 128. Cubeben, unreife; von Lowe 522.Cupr. sulfur. crud., Fassung der Pharmakopöe-Kommission - sulfuric, Fassung der Pharmakopöe-Kommission - oxydat., Fassung der Pharmakopöe-Kommission Cyanmethyl, dimolekulares; von R. Holzwart Cynara Scolymus, Anwendung; von W. Lane 523.Cyperus esculentus, Öl der Wurzeln; von C. Hell und S. Twerdomedoff

#### D.

Dammarharz, Zusammensetzung; von B. Graf 97. Dampfdichte, Bestimmung einiger; von H. Biltz u. V. Meyer 462. Decocta, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 345:

Decoct. Sarsaparill. compos. mit., Fassung der Pharmakopöe-Kommission 346.

Decoct. Sarsaparill. compos. Elektromotorisches fortius, Fassung der Pharmakopöe-Kommission Delphinium Zalil, Gebrauch der Blüten; von Dymock 861. Desinfektion von Cholerachardt und Typhusstühlen; von L. Pfuhl 1048.Warden - mit Wasserdampf; von v. Esmarch 564.von E. Feibes Ephedrin, Reaktion: R. Dextrose, Gans und B. Tollens 276. Diabetes, Jambulsamen dagegen; von W. Elborne Diachylon-Wundpuder 900.Dialium nitidum, Bestandteile der Frucht; von E. Heckel und O. F. Lenhardt F. Schlagdenhauffen Diospyrosvirginiaca, Bestandteile; von E. Murphey Dioscorea villosa, Bestand-Urwanzoff teile; von W. Ch. Kalteyer 186. Diastase, Verzuckerung durch von v. Brunn dieselbe; von Lindet Dimethylanilin, Einwirkung von CS2; von J. Wiernick 81. Eschscholtzia Diphtherie, Vorsicht dabei; von Barbier 1048.H. Rusby E. Ecgonin, Konstitution; von Stochr 651. Eisen, Aufnahme und Gehalt beim Säugling; von G. Bunge - Reaktion bei den Präparaten; von G. Vulpius 996. - und Stahl, Einwirkung von Silicium; von T. Turner 611.Eisencyanidverbindungen: - von L. Reuter

von C. Rammelsberg 655. Eisengruppe, Scheidung; von 471. A. Carnot Eisenpräparate, indifferente: von E. Dieterich Eisensulfid, neues; von A. Gautier und Hallopeau 760.Eiterproben, Untersuchungen; von E. Brücke 653. Eiweifskörper, Reaktion; von 851. C. Reichl Eiweifsreagens, neues; von G. Rock 998. Elektrischer Widerstand von Legierungen; von E. J. Ball 472.

Verhalten von Legierungen; von A. P. Laurie Elementaranalyse flüchtiger Flüssigkeiten: von E. Rei-Embeliasäure; von C. J. H. 40 Empl. Hydrargyri de Vigo; 709. Pseudo-: von A. Ladenburg und C. Olschlägel Ergosterin; von C. Tauret 468. Erio diction californicum; von Ericaceae, Verbreitung des Andromedotoxins; von P. C. Plugge 164.Erucasäure, Oxydation; von L. Erysipelas, Ichthyol dagegen; 804. Erythroxylonarten, Gehalt an Alkaloid: von Howard californica: von Ter-Zakariant - Anwendung; von Bardet 139. Eschscholtzia-Arten; von H. 812. Eseridin, Wirkung 135. Essig, Bestimmung freier Mineralsäuren; von A. Hilger - Wein-, Zusammensetzung des echten; von H. Eckenroth 127. Essigsäure, Verwendung anstatt Carbolsäure: von Engelmann 428. 717.Eukalyptushonig 872. Euphorbia pillulifera; von J. H. Bunting Evonymin, Handelssorten; von W. T. Jones 425. - Verfälschung 518.Evonymus europaeus, Bestandteile der Wurzelrinde; von F. V. Cassaday 862.Exalgin; von Dujardin-Beaumetz und Bardet und Methacetin Wirkung; von Dujardin-Beaumetz und G. Bardet 666. Extr. Filicis maris, Vergiftung damit; von Bayer 802.Extr. filic. mar. ather., wirk-

G. samer Bestandteil: von 571. Greenawalt Extr. fluid. Apocyni, Bereitung; von Beckwith 519. Extrakte, Fluid-, Bereitung; von J. U. Lloyd 800. Extract. fluid. Podophylli, Bodensatz; von Heinritz 421. Extr. Glycyrrhizae, Prüfung; von C. Müntzer 187. Extr. Hyoscyami, Wertbestimmung; von L. v. Itallie Extrakte, Kupfergehalt und Nachweis; von D. P. Schuler Extr. sem. Strychni, Wertbestimmung; von L. v. Itallie 184. Extrakte mit Kälte bereitet; von L. A. Adrian Extraktions-Apparat; von F. A. Flückiger 162.

#### F.

Fabiana imbricata, Bestand. 1050.Fehling's Lösung, Zusatz; von H. Causse Ferricyanid verbindungen; von C. Rammelsberg Ferr. albuminat. cum Natr. citrico: von E. Dieterich 413. - albuminat. solubile: E. Dieterich 413. - peptonat.cumNatr.citrico; von E. Dieterich - reduct., Gehalt an Alkali; von H. Beckurts Fette, Bestimmung des Schmelzpunktes; von B. Kohlmann 828. - fette, Bestandteile; von R. Benedikt und K. Hazura - Speise-, ranzide; von Stock-Fettsäuren, Oxydation ders.; von A. Grüfsner u. K. Hazura 177. Fightelit: von C. Hell - von Bamberger 462.Fieber, gelbes, Mittel dagegen; von Mitchell 1101. Filix mas, wirksamer Bestandteil; von G. Greenawalt 571. Flasche mit gefärbten Flüssigkeiten Fleischbrei zur Ernährung: von P. Carles 908.

Fleischextrakt, Untersuchung: von H. Roettger 1046. Flor. Arnicae: Fassung der Pharmakopöe-Kommission - Chamomillae; Fassung der Pharmakopöe-Kommission - Cinae; Fassung der Pharmakopöe-Kommission - Koso; Fassung der Pharmakopöe-Kommission - Lavendulae: Fassung der Pharmakopöe-Kommission - Malvae: Fassung der Pharmakopöe-Kommission - Rosae; Fassung der Pharmakopöe-Kommission - Sambuci; Fassung der Pharmakopöe-Kommission - Tiliae; Fassung der Pharmakopöe-Kommission - Verbasci; Fassung der Pharmakopöe-Kommission Fluor im Organismus; von G. Tammann. 85. Formaldehyd, Bildung; von K. Folliculli Sennae, Anwendung; von Macfarlane 1100.Forsteria floribunda Furfurolreaktionen; von L. v. Udránszky Fuselöl, Nachweis; von L. v. Udránszky Fußschweiß, Chromsäure da-Fußschweiß, Mittel dagegen; von Spring 565. Fußstreupulver 859.

### schleimige;

von E.

Be-

Gärung,

Kramer 1037.
Galle, Gehalt an Oxyhämoglobine; von E. Wertheimer und E. Meyer 613.
Gallensäuren, antiseptische Wirkung; von Ph.Limbourg 374.
— beim Schwein; von S. Jolin 379.
Gallussäure und Tannin, Reaktion; von S. G. Rawson 570.
Gelée, Frucht-Färbung; von Jones

standteil; von H. J. Mayers 716.

Geranium maculatum,

| Gerbsäuren; von C. Etti 1139.                            | Haarwasser 1002.                                     |
|--|--|
| Gewebe, tierische, Verhalten gegen                       | — von Liebreich 903.                                 |
| Schwefel; von J. de Rey-                                 | Hämoglobin, Analysen von Pferd                       |
| Pailhade 612.  | und Hund; von A. Jacquet 84.                         |
| Gewürznelken, Gehalt an Fetten                           | - Gehalt des Blutes bei Hunger;<br>von S. Groll 129. |
| und ätherischem Öl; von W. F.<br>Swain 419.              | Hämorrhoiden, Mittel gegen                           |
| Giftbaum 862.  | Jucken 382.  |
| Glas, Löslichkeit in Wasser; von                         | Harn bei Melanurie; von R.                           |
| F. Foerster und F. Mylius 651.                           | v. Jaksch 556.                                       |
| - Prüfung mit Jodeosin; von E.                           | - Bestimmung des Ammoniaks;                          |
| Mylius 369.  | von C. Wurster 560.                                  |
| Glukose, Einwirkung von Chloral;                         | - Bestimmung von Eiweifs; von                        |
| von A. Heffter 650.<br>Glycerina alcoholisata: von       | H. Záhor 376.  — Bestimmung der Harnsäure;           |
| Glycerina alcoholisata; von<br>H. Hager 231.             | von A. Herrmann 377.                                 |
| Glycerin, Oxydation; von M.                              | - Entfärbung; von E. Modigliano                      |
| Gläser und Th. Marowski                                  | 519.   |
| 1038.  | - Glykogengehalt bei Diabetes;                       |
| - Prüfung; von E. Ritsert 32,                            | von Leube 130.                                       |
| 1092.  | - menschlicher, Kohlensäurege-                       |
| - arsenhaltiges; von E. Ritsert                          | halt; von A. Schmidt und                             |
| Clarkola änna und Brangwein                              | C. Wurster 609.  — Nachweis des Zuckers; von H.      |
| Glykolsäure und Brenzwein-<br>säure, Vorkommen im Woll-  | Hager und R. Böttger 127.                            |
| schweiß; von A. und F. Buisine                           | - Nachweis von Kohlehydraten in                      |
| 282.   | normalem 372.  |
| Goldarseniat; von P. Carles 611.                         | - Nachweis von Urobilin; von                         |
| Gonorrhöe, neue Behandlung;                              | Grimbert 92.   |
| von C. J. Smith 142.                                     | Harngärung, Bildung flüchtiger                       |
| Grindelia robusta und sqar-                              | Fettsäuren; von E. Salkowski                         |
| rosa; von W. H. Clark 45.                                | 467.<br>Harngift; von Stadthagen 802.                |
| Guajacolum, Fassung der Phar-<br>makopöe-Kommission 222. | Harnlassen, Mittel dagegen; von                      |
| Guajakharz, Anwendung; von                               | Richards 1143.                                       |
| Setterblad 803.  | Harnsäure bei Kräuterfressern;                       |
| Guajaksorten, Untersuchung;                              | von F. Mittelbach 83.                                |
| von J. Rabenau 234.                                      | Hefe, Bier-, Stoffwechsel; von                       |
| Guanin, Adenin, Bestimmung;                              | L. v. Udránszky 853.                                 |
| von S. Schindler 557.                                    | Helvella esculenta, Vergiftung;                      |
| Gummi ar abicum, Verfälschung;<br>von J. H. Wilson 718.  | von Demme und B. Studer 562.                         |
| Gurken, Essig-, Kupfergehalt; von                        | Herniarin; von L. Barth und                          |
| M. Wesener 329.  | J. Herzig 653.                                       |
| Guttaperchapflanze 235.                                  | Hippomane Manzanillo, Wir-                           |
| d J m m o m u b j 1 v o b c 1 o ; v o 1 m u o b c        | kung des Milchsaftes; von A. Betancourt 571.         |
| des Herzens; von D. Hooper 573.                          | Betancourt 571.<br>Hippursäure im Magensaft;         |
|  | von Poulet 516.                                      |
| H.   | Holzzucker und Holzgummi;                            |
| Haar, Behandlung desselben; von                          | von H. J. Wheeler und B.                             |
| E. Grätzer 1141.   | Tollens 650.   |
| Haarboden, Stärkungsmittel; von                          | Homopterocarpin und Ptero-                           |
| G. Bardet 382.   | carpin; von P. Cazeneuve                             |
| Haarschwund, Mittel dagegen;                             | und L. Hugouneng 478.<br>Honig, Eukalyptus-717.      |
| von O. Lasser 563.                                       | Honig, Eukalyptus- 717.                              |

523.

Honig, Rohrzucker haltend; von O. v. Lippmann Hungern, Hämoglobingehalt des Blutes dabei; von S. Groll 129. Huminsubstanzen, Bildung und Eigenschaften; von F. Hoppe-Seyler 380.Hydracetin; von P. Guttmann Hydrastis canadens., Meconin darin; von M. Freund Hydrangin; von H. Schröter Hydrarg, amidato-bichlorat., Löslichkeit; von St. Johnson 906. - benzoic, oxydat., Vorschrift; von E. Lieventhal 606. - - von J. Kranzfeld 709. - - Anwendung; von Stukowenkow 318.Hydrargyr. oleinicum, Bereitung und Prüfung: von G. Vulpius 997.- naphtolic. flavum; von  $\mathbf{E}$ . Bombelon -- oxydat. rubr.; von C. Viel-Hydroberberin und Berberin; von H. Schreiber 82. Hydroxylamin, Wirkung; von. 713. Eichhoff Hygrin; von C. Liebermann 462. Hyoscin, Anwendung; 1002. Rabow Hyoscinhydrobromid, Vergiftung; von Worall Hyoscin und -Hydrobromat, Wirkung; von O. Dorn blüth 904.

#### I.

Ichthyol und Thyol; von E.
Jacobson 34.

— von L. Reeps u. E. Buzzi 511.

— Anwendung; von v. Hofmann und Lange 804.

— gegen Erysipelas; von v. Brunn 804.
Imperialin; von K. Fragner 178.
Indiumchloride, von L. F.
Nilson u. G. Petterson 472.
Insektenpulver, gefärbtes; von C. Schwarz 33.

Insektenpulver, persisches und dalmatinisches; von W. Kirkby 42.

- Verfälschung, von G. M. Beringer 332.

Ipecacuanha-Anbau 186.
Ipecacuanhapräparate; Emetingehalt; von Geyger 898.
Isochinolin; von A. Claus und A. Edinger 180.

#### J.

Italien, Sanitätsgesetz

Jod, Bestimmung durch Eisenchlorid und Verflüchtigung; von E. Reichardt 642.

— Bestimmung in den Seepflanzen; von L. v. Itallie 1132.

— Brom- und Chlorwasserstoffsäure, Verhalten gegen Sauerstoff und Licht; von A. Richardson 474.

— neue Art der Anwendung; von E. Egmonnet 666.

Jodmethyl u. arsenigsaures Natrium, Einwirkung; von H. Klinger und Kreutz 183. Jodoform, Bereitung im großen; von H. Suilliot und H. Raynaud 475. — Jodgehalt; von Daccomo 574. Jodolum, Fassung der Pharma-

kopöe-Kommission 223. Jurubeba, Wirkung; von Kobert 713.

#### К.

Kälte, reduzierende Wirkung 93. Kakao, Untersuchung; Ρ. 658. Zipperer Kaffee, künstlicher; von J. König 38. – von T. F. Hanausek 659. — mit Zucker gebrannt; von J. König 38. Zuckerzusatz beim Brennen: von A. Stutzer u. O. Reitmair 279. Kaffeebohnen, künstliche; von 279.A. Stutzer

Kaffeesurrogat; von E. Fricke 329.

Kaliumbromid, schädliche Wirkung; von Doyon u. Andry 718.

| Kalium jodatum u Spiritus   |
|---|
| Kalium jodatum u. Spiritus<br>Atheris nitrosi, Jodausschei-   |
| duna man I Daniela w 110  |
| dung; von J. Brucker 510.   |
| Kalium jo did, Entfernung des   |
| -Jodats; von Morse und Burton   |
| 140.  |
|   |
| Kaliumeisensulfid u. Kupfer-  |
| chlorid, Einwirkung; von R.   |
|   |
| Kaliumkobaltnitrit; von J.W.  |
| Danum Kobarem ette; von 3. W.   |
| Roosevelt 140.  |
| Kaliummagnesiumbromid; v.   |
| W. Feit 652.  |
| Kalium rhodanatum, Verun-   |
| reinigung; von J. Kranzfeld 318.<br>Kamala, Fassung der Pharma-   |
| Kamala Faccung der Pharma   |
| Ramara, rassung der rharma-   |
| kopöe-Kommission 350.   |
| Kampferöl: Untersuchung der   |
| Handelssorten; von H. Trimble   |
| und H. Schroeter 809.   |
| Kampferchinen, von I. Clai-   |
| Kampferchinon; von L. Claisen und O. Manasse 461.   |
| sen und O. Manasse 461.   |
| Kakaokulturin Columbia 425.   |
| Ketonsäuren, Synthese; von R.   |
| Otto und J. Tröger 754.   |
| Otto und J. Tröger 754.<br>Keuchhusten, Mittel dagegen;   |
| von Mohn 382.   |
| Keuchhustenmittel; von R.   |
| Heimann 903.  |
|   |
| Kino, Untersuchung verschiedener  |
| Sorten; von Ch. H. Breiden-   |
| b a c h 523.  |
| Knochenmehl, Bestimmung des   |
| Arsengehaltes; von H. Frese-  |
| nius 272.   |
|   |
| - Futter, arsenhaltig; von H.   |
| Fresenius 38.   |
| Kobalt und Nickel, alkalihaltig;  |
| von Cl. Winkler 552.  |
| - Trennung; von A. Carnot   |
| 760.  |
|   |
| Kohlehydrat, aus Pflanzensäuren   |
| entstanden; von Ballo 909.  — aus Weinsäure; von M. Ballo   |
| - aus Weinsäure: von M. Ballo   |
| 551.  |
|   |
| Kohlenoxysulfid, Bereitung;   |
| von A. Gautier 4/5.   |
| Kohlensäureamide; von F.  |
| Emich 851.  |
| Kohlenwasserstoff C <sub>60</sub> II <sub>122</sub> ; von   |
| C. Hell und C. Hägele 461.  |
|   |
| Kahlenwasserstoffe aromati-   |
| Kohlenwasserstoffe, aromati-  |
| Kohlenwasserstoffe, aromati-<br>sche, Zersetzung; von C. Lieber-  |
| Kohlenwasserstoffe, aromati-<br>sche, Zersetzung; von C. Lieber-<br>mann und L. Spiegel 551.                                    |
| Kohlenwasserstoffe, aromati-<br>sche, Zersetzung; von C. Lieber-<br>mann und L. Spiegel 551.<br>— Oxydation; von G. Wagner 179. |

Kongorot, Verhalten Säuren; von P. Giacosa gegen 519. Kreosot, Prüfung; von W. Bran-- Fassung der Pharmakopöe-Kommission Kreosotpillen; von E. Dieterich Kresotinsäure 709.Kupfer, elektrolytische Bestimmung; von Fr. Büdorff - Gasgehalt elektrolytisch gefällten; von J. Sorett Kupferbromür und -chlorür, Darstellung; von Deniges 611. Kupferchlorid und Kaliumeisensulfid, Einwirkung; von R. Schneider Kupferchlorür, Dampfdichte; von H. Biltz und V. Meyer 463. Kupferoxybromid; von E. Brun Kupfervergiftung durch grüne Bohnen; von Raynaud

#### L.

Lactucarium, Fassung der Pharmakopöe-Kommission Ladanum und Laudanum; von Th. Husemann 1075, 1105. Lackmusfarbstoff, Reinigung; von O. Förster 900. Lackmuslösungen, Einwirkung des Lichtes; von Bellamy 92. Laminaria, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 353. Lanolinsalben, neue; von E. Laportea moroides, Giftbaum Laudanum und Ladanum; von

Laurus nobilis, ätherisches Öl; von G. A. Barbaglia 572
Leberthran, Bestimmung des Jodgehaltes; von H. Andres 415.
Leberthranalkaloide, neue; von Gautier u. Mourgues 281.
Lecithin; von E. Gilson 378.
— in Pflanzensamen; von E.

Th. Husemann 1075, 1105.

Schulze und E. Steiger 556. Leinsamenmehl, verfälschtes; von M. Beringer 571.

Lewisia rediviva, Bestandteile; von H. Trimble Licht, Sonnen-, Wirkung auf organische Verbindungen; von H. Klinger 183. Lichen islandicus, Fassung der Pharmakopöe-Kommission Guajaci, Fassung der 354.Pharmakopöe-Kommission - Quassiae, Fassung der Pharmakopöe-Kommission - Sassafras, Fassung der Pharmakopöe-Kommission Liliaceen, Gehalt an Salicylsäure; von A. B. Griffiths 1049. von Lithargyrum, Prüfung: 125.Th. Salzer Lithium, Gehalt im Granit 1050. - Bestimmung desselben; von A. Carnot Lithium carbon at, Prüfung auf Kalium und Natrium; Kobbe 606.Lig. Calcii saccharati, Bestandteile; von Ch. Arthur 572. - Sodii aethylatis - Kalii arsenicosi, Prüfung; von G. Kafsner Loco-Weed; von Day Luft, Bestimmung der Kohlensäure: von Lange und Jeckendorf 325, 329. - - von Kohlenoxyd darin; von La Harpe u. F. Reverdin 669. - See-, Ozongehalt; von H. E. Schelenz 224.- Untersuchungen; von Uffelmann zusammengepresste, Anwendung; von Forlanini Lycopodium, Alaunerdegehalt; von A. H. Church Bestandteile der Sporen; von A. 241, 289. Langer - -Olsäure; von A. Langer 625. Lycopus virginicus, Bestandteile; von F. Hennessy 516.

#### NE.

Macasaröl: von Itallie 757. Magen, Nachweis freier Salzsäure darin; von A. Boas 322. Magensaft, künstlicher, Wirkung; von O. Cohn 1097. Magensäure, freie, Bestimmung der Salzsäure; von J. Sjögvist - bei Gesunden und Kranken; von Th. Rosenheim Magnesia, schwer gebrannte 518. Magnesiumchlorverbindungen; von J. C. Grofs und E. J. Magnolia glauca, Bestandteile; von W. F. Rawlins 332. Mais, Gehalt an Rohrzucker: von J. H. Washburneu. B. Tollens Maisöl; von G. W. Kennedy 900. Malaria, Mittel dagegen; von Correa de Carvalho Maltose, Oxydation; von P. Fischer und J. Meyer Mandelöl, Untersuchung Handelssorten; von G. M. Beringer Mandragorin; von F. B. Ahrens 1041. Mandragora-Alkaloide; von F. B. Ahrens Mangan, Bildung der Oxydationsstufen; von M. A. Gorgen 759. Nachweis durch Wasserstoffsuperoxyd; von J. Klein Mangansulfide; von A. Gautier und L. Hallopeau Mangansuperoxyd und Chromate, Bestimmung; von Harpe und F. Reverdin Mannit, Verbindung mit Aldehyden; von J. Meunier Mannose; von E. Fischer und 369. J. Hirschberger Massoi-Rinde; von Holmes 234. 762. Maximaldosen Meco-Narceïn; von Laborde und Duquesnel - von E. Merck 230.Meconin in Hydrastis canadensis; von M. Freund Meerzwiebel, über die; von C. Hartwich Mehl, Aufbewahrung; von Bous-Melanurie, Verhalten des Harns; von R. v. Jacksch Melitriose; von C. Scheibler Menthol, Anwendung; von Dana 1049.

| Merkaptane, Reagens; von G.  | Morphi             |
|--|--------------------|
| Denigės 565.   | von F.             |
| Metalle, Schwer-, Verwandtschaft   | - Verhal           |
| zu Schwefel; von E. Schürmann<br>277.  | Organis            |
|  | Morphi gegen;      |
| Metallsalze, Säure-Beschaffenheit; von Br. Lachowicz 367.                      | Mutisi             |
| Metallsulfide durch Schwefel-  | wendun             |
| kohlenstoff erzeugt; von L. Hallo-   | Mutterk            |
| peau und A. Gautier 760, 908.  | von C.             |
| Methacetin; von A. Weller 710  | Myrtene            |
| - Reaktion; von E. Ritsert 898.<br>- und Exalgin 715.                          | Jahns<br>Myrtol    |
| - und Exalgin 715.<br>Methose, künstlicher Zucker; von                         | Jahns              |
| O. Loew 460.   | 0 10 11 11 1       |
| Methylenchlorid, Wirkung; von  |                    |
| J. Regnauld 765.   |                    |
| Methylviolett, Verhalten gegen<br>Säuren; von P. Giacosa 520.                  | 37 34 1            |
| Methysticin: von Glenk 421.  | Naphta!            |
| Methysticin; von Glenk 421.<br>Migräne, Mittel dagegen; von                    | Goglio<br>Naphta   |
| Dujardin Beaumetz 135.   | A. Ekl             |
| Migränepulver; von Hammer-   |                    |
| schlag 1002.   | Naphto             |
| Milch, Kuh-, Ansteckung durch diese; von A. Gibson 236.                        | Ehrlie             |
| diese; von A. Gibson 236.  | Narcein<br>Narciss |
| <ul> <li>reine; von Lynch</li> <li>Verdaulichkeit; von R. W. Rau d-</li> </ul> | brecher            |
| nitz 1140.   | Basto              |
| - zur Prüfung; von H. Vogel 852.<br>Milchkotbakterien, Wirkung;                | Narkos             |
| Milchkotbakterien, Wirkung;  | linski             |
| von A. Baginsky 468.   | Nasenb             |
| Milchuntersuchungen; von<br>J. N. Zeitler 328.                                 |                    |
| Milchzucker, Wirkung; von G.   | Natriun            |
| Sée 1051.  | von J.             |
| - Oxydation; von E. Fischer und  | Natriun            |
| J. Meyer 368.  | stellu             |
| Minium, Verfälschung, von R. Frühling 233.                                     | Natrium<br>von Ba  |
| Morrhuin; von Gautier und  | Natriun            |
| Mourgues 281.  | Wirkun             |
| Morrhuinsäure; von Gautier   | Natriui            |
| und Mourgues 282.  | tion;              |
| Moussena; von M. Thiel 470.<br>Morphin, Verbindungen und Zer-                  | Natriui            |
| setzungsprodukte; von D.B. Dott  | ges; voi           |
| und R. Stockmann 39.   | Wirkun             |
| - Verhalten gegen Bittermandel-  | dungen             |
| wasser; von H. Warnecke und  | Natriur            |
| C. Neul's 125, 250.  | zu Säu             |
| - Zersetzung; von H. Skraup und  | G. Vor             |
| D. Wiegmann 553. Morphinchlorid und Bitter-                                    | — Verha<br>W. Va   |
| mandelwasser; von L. Reuter  | Neuralg            |
| 800.   |                    |
|  |                    |

um, Bestimmung i. Opium; A. Flückiger 721, 769. ten der Lösungen und im inus; von M. Lamal 478. umsucht, Mittel davon G. Cramer 564.a viciaefolia, Ang der Blüten orn, neuer Bestandteil; Tauret ol und Myrtol; von E. 174.und Myrtenöl; von E. 174.

N. lin, Wirkung; G. von 515. line, Monofluor-: von bom und R. Manzelius 849. l, β-, Oxydation; von E. ı; von E. Merck 510. us, pseudo - narcissus,

erregende Wirkung; von cki und Huchard 809. e, gemischte; von Oba-238.

luten, Mittel dagegen; eneuil 565.M. Ernye 135.

n bicarbonic., Prüfung; Lüttke 1093.

acarbonat zur Titerng; von R. Kifsling 711. dithiosalicylicum;

799.um dithiosalicylat II, g; von O. Liebreich 857.

nformiat zur Redukvon F. Nellissen

nhydrat, salpeterhaltin O. Schweifsinger 127. nhypobromitlösung,

ng auf organische Verbin-; von Deniges

nthiosulfat, Verhalten ren und Metallsalzen; von 1042.tmann

lten gegen Säuren; von 846. ubel

ie, Mittel; von F. Greene 1003.

| NT* -11 /II   |
|---|
| Nickel, Trennung vom Zink; von<br>H. Baubigny 612.  |
| H. Baubigny 612. — und Kobalt, alkalihaltiges; von  |
| Cl. Winkler 552.  - Trennung; von A. Carnot   |
| 100.  |
| Nickelkochgeschirre; von A.<br>Rohde 1047.  |
| Rohde 1047.<br>Nikotin, Bestimmung; von Popo-   |
| vici 558.   |
| Nikotintartrat, saures; von H. Dreser 266.  |
| Nitrile, polymerisierte; von R.   |
| Wache 555. Nitrite, Bestimmung von C.   |
| Wurster 1039.   |
| - der Paraffinreihe, Dar-<br>stellung und Wirkung: von  |
| stellung und Wirkung; von<br>Dunstan und E. J. Woolley  |
| 938   |
| Nitrobenzol, Erkennung neben<br>Bittermandelöl; von K. List 126.<br>Nitrokampfer, Konstitution; von |
| Nitrokampfer, Konstitution; von<br>P. Cazeneuve 615.  |
| - Umwandlung in Nitroso-, von   |
| P. Cazeneuve 761.<br>Nitrosokampfer; von L. Clai-   |
| sen und O. Manasse 461.   |
| sen und O. Manasse 461.<br>Nitrooxyzimtsäuren; von G.   |
| Luff 366.<br>Obstkraut, Bestandteile; von A.  |
| Stutzer 279.  |
| Öle, ätherische; von O. Wallach 756.  |
| Prüfung; von O. Wallach 32.   |
| - fette, Prüfung mit Phenol; von<br>Th. Salzer 433.   |
| ment to exhence, von R. Hazara  |
| und A. Grüfsner 850.<br>Ölgehalt von Handelssamen;  |
| von Pasqualini 423.   |
| von Pasqualini 423.<br>Ölsäure, Umwandlung zu Stearin-<br>säure; von Wilde u. Reychler              |
| 904.  |
| - Verfälschung und Nachweis; von  |
| Granval und Valser 427.<br>Oleum cantharidat., Fassung  |
| der Pharmakopöe-Kommission355.  |
| — Carvi, Fassung der Pharma-<br>kopöe-Kommission 355.   |
| -Caryophyllorum, Fassung der  |
| - Cassiaa Priifung von A  |
| Gilbert 1093.   |
| Gilbert 1093.  - Cinnamomi, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 357.                                 |
| T   |

Oleum cinereum; von P. Vigier - - von Lang 125. der Pharma-- Citri, Fassung kopöe-Kommission - Cocos, Fassung der Pharmakopöe-Kommission - Crotonis, Fassung der Pharmakopöe-Kommission - Jecoris Aselli, Bestimmung des Jodgehaltes; von H. Andres 415.- Myricae acris; von O. Mittmann - Ricini, H. Prüfung; von 1093.Gilbert Olein, Prüfung; von H. Hager 319. Olivenöl, Bestandteile; von A. Grüßner u. K. Hazura 177. - Prüfung auf Baumwollensamen. öl: von E. Hirschsohn Untersuchung und Prüfung; von 617.F. X. Moerk Ophelia Chiretta, Ver-522. fälschungen Opium, Bestimmung des Morphingehaltes; von F. A. Flückiger 721, 769. Prüfung: von E. Dieterich 997. - Rauchuntersuchung; von M. Lalande - weiches; von Perrens 417.Orangenbäume, neuer Feind und Gegenmittel; von Coquillet 518. Organische Verbindungen, Einwirkung des Sonnenlichtes; von H. Klinger 183. Osterferien im Süden; von

Osterferien im Süden; von F. A. Flückiger 1013, 1057. Oxynaphthoësäure, Wirkung; von Ellenberger und Hof-

meister 805.
Ozon u. Sauerstoff, Verhalten
und Trennung; von W. A. Shenston uud J. T. Cundall 474.
Ozongehalt der Seeluft; von

H. E. Schelenz 224.

#### P.

Papaverin, Verbindung mit Phenacylbromid; von E. v. Seuther 178.

Paradiäthylbenzol; von A. Voswinkel 368.

| Paraxanthin, Wirkung; von G.                                 | Phoradendron flavescens;         |
|--|----------------------------------|
| Salomon 375.   | von H. Rusby 1144.               |
| Pasten, Mittel zur Bereitung; von                            | Phosphor-u.Schwefelamide;        |
| Gründler 564.  | von A. Mente 182.                |
| Pentacetyldextrose; von E.                                   | Phosphorescierende Sulfide;      |
| Erwig und W. Koenigs 754.                                    | von E. Becquerel 473.            |
| Petroleum, giftige Wirkung; von                              | Phosphorsäure, Bestimmung;       |
| L. Lewin 133.  | von G. Linossier 284.            |
| Pfeffer, Analysen; von Ruettger                              | - Meta-, Umwandlung derselben;   |
| 1046.  | von P. Sabatier 759.             |
| - flüchtiges Alkaloid; von W.John-                           | Phthisis, Anwendung von heißer   |
| stone 186.   | Luft; von U. Mosso und A.        |
| — schwarzer, Bestandteile; von J.                            | Rondolli 1003.                   |
| N. Zeitler 323.  | - Gerbsäure dagegen; von de Viti |
| - spanischer, Sitz des Capsaicins;                           | Demarco 240.                     |
| von A. Meyer 318.  | - Mittel gegen Nachtschweiß; von |
| - Verfälschung; von Farbi 427.                               | O. Rosenbach 903.                |
| - von F. W. Stoddart 659.                                    | Phyllotannin; von E. Schunck     |
| Pfefferminzöl und Verfäl-                                    | 141.                             |
| schung; von Stevens 513.                                     | Physalis peruviana; von J.       |
| Pfeffersorten, amerikanische,                                | Jeannel 566.                     |
| Untersuchung; von J. E. Steven-                              | Picrasma quassioides, An-        |
| son 43.  | wendung und Bestandteile; von    |
| Pflanzengewebe, Zusammen-                                    | Dymock und Warden 859.           |
| setzung; von E. Schulze 656                                  | Pillen mit Kreosot und Co-       |
| Pflaster Deretellung gestrichener                            | paivabalsam; von E. Diete-       |
| Pflaster, Darstellung gestrichener;<br>von L. Cavaillés 613. | rich 1094.                       |
| von L. Cavaillés 613.  <br>Pharmacie bei den alten           | Pilze, Bestandteile; von K.      |
|  | Fritsch 193.                     |
| Kulturvölkern; von Berendes 678, 733, 773, 833, 876.         | Pilzmarkt, Aufsicht; von E.      |
| Phono actin Auffindungran Anti-                              | Pfeiffer 1137.                   |
| Phenacetin, Auffindung von Anti-                             | - Vorkommen und Aufsicht; von    |
| febrin darin; von M. J. Schroed er<br>185, 226.              | E. Pfeiffer 111.                 |
|  | Pinol, isomer dem Camphor;       |
| - Unterscheidung vom Antifebrin;                             | von O. Wallach und A. Otto       |
| von E. Ritsert 320.  | 1139.                            |
| - Darstellung; von J. D. Riedel                              | Pichi-Fabiana imbricata 1050.    |
| 1094.  | Podophyllin, Gehalt an Podo-     |
| - Wirkung; von Rumpf 381.                                    | phyllotoxin; von A. Kremel 320.  |
| - und Thallin, Wirkung; von                                  | Podophyllum Emodi, Bestand-      |
| Tripold 1003.  | teile der Wurzel; von Dymock     |
| Phenacetinum, Fassung der                                    | und Hooper 425.                  |
| Pharmkopöe-Kommission 223                                    | Populus tremuloides, Harz der    |
| Phenacylbromid, Verbindung                                   | Knospen; von R. Glenk 617.       |
| mit Papaverin; von E. von                                    | Prunus Lauro-cerasus, Va-        |
| Seuther 178.   | rietäten 862.                    |
| Phenoläther, Di-; von R.                                     | Pterocarpin und Homoptero-       |
| Hirsch 370.  | carpin: von P. Cazeneuve         |
| Phenolcaffein; von A. Petit                                  | und L. Hugouneng 478.            |
| 568.   | Ptomaine, Vorkommen bei Cy-      |
| Phenole, jodierte; von J. Mes-                               | stinurie; von L. v. Udránszky    |
| singer u. G. Vortmann 1043.                                  | und E. Baumann 855.              |
| - Jodierung; von C. Willgerodt                               | Pycnanthemum linifolium,         |
| und A. Kornblum 555.   | Bestandteile und Wirkung; von    |
| Phloroglucingerbsäure; von                                   | H. T. Painter 233.               |
| H. Schiff 755.   | Pyrazolbenzoësäuren, Dar-        |
|  |                                  |

| stellung und Eigenschaften; von   | bol- und Salicylsäure; von H.             |
|-----------------------------------|---|
| L. Balbiano 516.                  | Boddé 656.                                |
| Pyrodin 233.                      | Rhabarber, Aschengehalt; von              |
| - von Dreschfeld 141.             | A. Kremel 320.                            |
| Pyrit aus Steinkohle, Zusam-      | Rhizoma Imperatoriae, Fas-                |
| mensetzung 908.                   | sung der Pharmakopöe-Kommis-              |
| Pyrrolu. Carbazol, Reaktionen;    | sion 361.                                 |
| von S. C. Hooker 179.             | - Iridis, Fassung der Pharma-             |
|                                   | kopöe-Kommission 361.                     |
|                                   | - Tormentillae, Fassung der               |
| Q.                                | Pharmakopöe-Kommission 361.               |
| Quecksilber, Nachweis dess.;      | - Veratri, Alkaloidbestimmung;            |
| von J. Klein 73.                  | von A. Kremel 511.                        |
| - Nachweis in tierischen Aus-     | — — Fassung der Pharmakopöe-              |
| scheidungen; von Merget 616.      | Kommission 362.                           |
| - Resorption dess.; von Pinner    | - Zedoariae, Fassung der                  |
| 856.                              | Pharmakopöe-Kommission 362.               |
| Quecksilberchloridammo-           | - Zingiberis, Fassung der                 |
| niakverbindungen; von G.          | Pharmakopöe-Kommission 362.               |
| André 906.                        | Rhodiumsalze; von E. Leidié               |
| Quecksilberchloridlösungen,       | 283.                                      |
| Aufbewahrung; von H. Michaelis    | Ricinölsäure, Oxydation; von              |
| 417.                              | W. Dieff 652.                             |
| Quecksilberchloridverband-        | Roggen- und Weizenmehl,                   |
| stoffe, Untersuchung; von H.      | Unterscheidung; von A. Soltsien           |
| Beckurts 416.                     | 609.                                      |
| Quecksilberhalogensäuren,         | Rosenöl, Stearopten und Prüfung           |
| von G. Neumann 850.               | auf Walrat 415.                           |
| Quecksilberoxychloride; von       | Rotz, Impfung dagegen; von J.             |
| K. Thümmel 589.                   | Straufs 667.                              |
| Quecksilberoxydulsalze, Ver-      | Rubeanwasserstoff; von J.                 |
| halten gegen Alkalien; von C.     | Ephraim 1042.                             |
| Barfoed 552.                      | Rübenasche, seltenere Bestand-            |
| - Verhalten gegen Natron; von     | teile; von O. v. Lippmann 274.            |
| C. Barfoed 180.                   | Rubidium - Ammonium - Bro-                |
| Quecksilbersalicylat, Dar-        | mid, Wirkung; von K. Lau-<br>fenauer 903. |
| stellung; von E. Pieszczek 172.   | renauer 505.                              |
| - Rezeptformeln; von Plumert      |   |
| 563.                              |   |
| Quecksilbersalicylate; von        | S.  |
| H. Lajoux und A. Grandval         | Saccharin; von L. Dohme 1100.             |
| Quecksilberverbindungen,          | — Einflus auf Verdauung; von              |
| ammoniakalische; von Rammels-     | Plugge 561.                               |
| berg 181.                         | - Nachweis im Bier; von A. H.             |
| Quina morada; von Benth und       | Alten 328.                                |
| Hook 521.                         | Saccharomyces capiculatus,                |
| Quitten- und Salepschleim;        | Vorkommen und Wirkung; von                |
| von R. Gans und B. Tollens        | C. Amthor 377.                            |
| 277.                              | Safran, Untersuchung und Ver-             |
|                                   | fälschung; von G. Kuntze und              |
| R.                                | A. Hilger 325.                            |
|                                   | - Verfälschung; von M. Adrian             |
| Reduktionsmittel; von F. Ne-      | 436.                                      |
| lissen 34.                        | - Verfälschungen; von E. M.               |
| Resorcin, Unterscheidung von Car- | Holmes 518.                               |

| Safranin, Reagens auf Trauben-   | Schwefel-und Phosphoramide          |
|----------------------------------|-------------------------------------|
| zucker; von L. Crismes 35.       | von K. Mente 189                    |
| Safranverfälschung, von E.       | — Verwandtschaft zu Schwerme        |
| Ferrand 1143.                    | tallen; von E. Schürmann 27         |
| Sagogewinnung; von L. Sou-       | Schwefelkohlenstoff als Hei         |
| beiran 669.                      | mittel 718                          |
| Salbenkörper; von G. Grenet      | - Wirkung auf Dimethylanilin; vo    |
| 320.                             | J. Wiernick 8:                      |
| — von L. Böhm 321.               | Schwefelsäure, Bestimmun            |
| Salep- und Quittenschleim;       | neben Eisen; von Jannasch un        |
| von R. Gans und B. Tollens       | Richards 651                        |
| 277.                             | Schwefelwasserstoff, Vorkom         |
| Salicylsäure, Gehalt an homo-    | men in Stassfurt; von E. Pfeiffe    |
| logen Säuren; von Prescott und   | 1134                                |
| E. Ewell 417.                    | Schwefelwasserstoffhydrate          |
| - Vorkommen in Liliaceen; von    | von de Forcrand und Villar          |
| A. B. Griffiths 1049.            | 470                                 |
| - Prüfung; von B. Fischer 708.   | Schwefelige Säure, Unter            |
| Salicylsaures Zink; von L.       | suchung; von Dougall 236            |
| v. Itallie 369.                  | Schweinefett, Nachweis de           |
| Salol gegen Hautkrankheiten;     | Baumwollensamenöls; von A           |
| von Saalfeld 564.                | Bayard und J. Waldauer 330          |
| Salpetersäureanhydrid; von L.    | - Nachweis fremder Fette; von       |
| Meyer 274.                       | J. A. Wilson 610                    |
| Salpetrige Säure, Nachweis im    | - Nachweis von verfälschtem; von    |
| Trinkwasser; von Fr. Musset 416. | W. Bishop und L. Ingé 323           |
| - Nachweis; von Frankland 417.   | - Prüfung; von E. Ritsert 233       |
| Salzsäure, freie, Bestimmung im  | Schweinegalle, Säuren; von S        |
| Magensaft; von J. Sjöqvist 379.  | Jolin 379                           |
| - Nachweis freier im Magen; von  | Schweineschmalz, Unter-             |
| A. Boas 322.                     | suchung; von G. Ambühl 36           |
| Sapolanolin; von E. Stern 319.   | Scilla maritima; von C. Hart        |
| Sassafrasöl, tödliche Wirkung;   | wich 577                            |
| von Allright 518.                | Senecio canicida, Wirkung; voi      |
| Sauerstoff, Darstellung; von F.  | M. Debière 130, 717                 |
| Göhring 31.                      | Seifen, Gehalt an freiem Alkali     |
| - neue Bereitung; von G. Denigès | von E. Geifsler 1095                |
| 515.                             | Seminose, von R. Reifs 462          |
| - und Ozon, Verhalten und Tren-  | Senegawurzel, zur Kenntnis de       |
| nung; von W. A. Shenstone und    | Bestandteile; von L. Reuter 309     |
| J. T. Cundall 474.               | 452                                 |
| Scepter König Pepi I.; von       | - Alter und Identität; von L.Reuter |
| Berthelot 761.                   | 549                                 |
| Schlafmittel, Sulfonal; von A.   | Senf, innerliche Anwendung; von     |
| Kast 133.                        | Maisch 519                          |
| - von A. Langgaard 1143.         | Senfpapier, gutes, Anforderung      |
| Schlickum, O., Lebenslauf; von   | von E. Diéterich 411                |
| G. Vulpius 817.                  | Senftinktur, Bereitung; von W       |
| Schmelzpunkt, Bestimmung; von    | England 519                         |
| E. Ritsert 899.                  | Sennesblätter, Verfälschung; vor    |
| - Bestimmung; von B. Kohlmann    | Ch. Heisch 428                      |
| 828.                             | Sheperdia argentea; von             |
| Schnupfenmittel 563.             | Trimble 235                         |
| Schwämme, Mannit- und Zucker-    | Sideroxylon dulcificum, An-         |
| gehalt verschiedener; von E.     | wendung der Frucht; von Morris      |
| Bourquelot 614.                  | 1049                                |
|                                  |                                     |

| Silberchlorid, Dampfdichte; von H. Biltz und V. Meyer 463. Silicium, Einflus auf Stahl und Eisen: von T. Turner 611. — und Bor, Darstellung; von L. Gattermann 275. Siliciumchlorid und Tetrabromid, Darstellung; von L. Gattermann 276. Siliciumchloroform, Darstellung; von L. Gattermann 276. Skatol, Vorkommen im Pflanzenreich; von Dunstan 905. Soja hispida, Verfälschung der Samen; von R. Blondel 429. Solanum tuberosum, Basen in |
|---|
| den Keimen; von R. Firbas 1037.   |
| den Keimen; von R. Firbas 1037.<br>Somnal; von E. Ritsert 1095.   |
| Sonnenblumenöl; von A. Hazura   |
| 654.  |
| Sarbit Figenschaften, von C   |
| Vincent und Delachanal 615  |
| Spormin Zusammansatzung und   |
| Wirlang, you I adophurg   |
| Vincent und Delachanal 615. Spermin, Zusammensezung und Wirkung; von Ladenburg, Brown-Séquard und Variot  |
| brown-sequard and variot  |
| Spiritus, denaturierter, zum Brennen; von J. Schenkel 232.  |
| - denaturierter, zum Brennen; von<br>C. Reinhardt 34.   |
| - Formicarum, Veränderungen;  |
| von H. Beckurts 999.  |
| <ul> <li>saponatus, Bereitung; von</li> <li>Dieterich u. E. Utescher 33.</li> <li>Spongin, von P. N. Zalocostas</li> </ul>  |
| E. Dieterich u. E. Utescher 33.   |
| Spongin, von P. N. Zalocostas   |
| 477.  |
| Stahl, Einfluss des Mangans; von  |
| R. A. Hatfield 612.  — Ersatzgemische; von M. Paillard  |
| 665   |
| - und Eisen, Einfluß des Siliciums; von T. Turner 611.  |
| ciums: von T. Turner 611.   |
| Stafsfurt, Schwefelwasserstoff im<br>Salzlager; von E. Pfeiffer 1134.<br>Stearinsäure aus Ölsäure; von  |
| Salzlager: von E. Pfeiffer 1134.  |
| Stearinsäure aus Ölsäure: von   |
| Wilde und Reychler 904.   |
| Steinholz: von E. Pfeiffer 459.   |
| Steinholz; von E. Pfeiffer 459.<br>Steinkohle, Zusammensetzung  |
| 907.  |
| Stibium sulfurat. aurant., Prü-   |
| fung; von Brenstein 126.  |
| Stickstoffbestimmung nach   |
| Kjeldahl; von J. W. Gunning   |
| 369.  |
| Stickstoffverbindungen, Bil-  |
| dung; von Berthelot 664.  |
| A-1 3 Dlan PART D1 at II a  |

Stickoxydulgas, Darstellung: von Campari 139. Stigmata Maydis, Zuckergehalt: von J. Rea 516.Strontiumnitrat, Löslichkeit in Alkohol; von J. R. Hill 140.Strophanthus, Anwendung; von Steinach 1052.- glaber, wirksame Bestandteile der Samen 469. Strychnin, Trennung vom Brucin; von J. E. Gerock 158. Strychninverbindungen; von K. Garzarolli 463.Strychnos Ignatii; von F. A. Flückiger Sublimatlösung, Aufbewahrung: von H. Michaelis Succus Liquiritiae, Wertbestimmung; von A. Kremel 511. Suhl, Analyse der Ottilienquelle das.; von E. Reichardt Sulfite und Thiosulfate, Verhalten; von A. Schwicker 847. Sulfonal, Bereitung; von Bayer u. Comp. 607. - Gaben; von Otto 565. - Prüfung; von Kobbe 33. - als Schlafmittel, von A. Kast 133. Sulfonalum, Fassung der Pharmakopöe-Kommission Sulfone, Zusammensetzung und Wirkung; von E. Baumann und A. Kast Sulphonal, Wirkung bei Geisteskranken; von W. Mabon - Wirkung; von W. F. Shick 808. Symptoricarpus vulgaris; von Newton 522...Syrupus acidi hydrojodici; von England 420.- simplex, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 364.- Ferri jodati, haltbarer; von 0. Linde 711.

T.

- Sennae, Fassung der Pharma-

- Senegae, Fassung der Pharma-

kopöe-Kommission

kopöe-Kommission

Tannin und Gallussäure, Reaktion; von S. G. Rawson 570.

363.

| Terpentin, venetianischer, Nachweis von gewöhnlichem darin;       | U.   |
|---|--|
| von E. Hirschsohn 999;  | Ucuhabafett; von E. Valenta                                      |
| Terpinhydrat, Eigenschaften. von G. Vulpius 607.                  | 184.   |
| Terpilen, Verwandlung in Men-<br>then; von G. Bouchardat und      | Ulexin; von Gerrard u. Symons<br>861.                            |
| J. Lafont 476.  | Ultramarin, Zusammensetzung                                      |
| Thallin und Phenacetin, Wir-                                      | von grünem; von J. Szilasi 554.<br>Unguenta; Fassung der Pharma- |
| kung; von Tripold 1003.<br>Thee, neues Alkaloid; von A.           | kopöe-Kommission 364.  |
| Kossel 467.   | Unguentum basilicum; Fassung<br>der Pharmakopöe - Kommission     |
| - Untersuchungen; von J. Moeller                                  | 365.   |
| und P. Zipperer 658. Theïn, subcutan angewendet; von              | - Aquae Rosae; von Stengelin                                     |
| F. J. Mays 470.   | 519. — cantharid.; Fassung der Phar-                             |
| Theophyllin; von A. Kossel 467.                                   | makopöe-Kommission 365.  |
| Thiocamf; von E. Reynolds   | - cereum; Fassung der Phar-                                      |
| 863.  | makopöe-Kommission 365.<br>— Cerussae; Fassung der Phar-         |
| Thiol und Ichthyol; von L.<br>Reeps und E. Buzzi 511.             | makopöe-Kommission_ 366.   |
| — — von E. Jacobsen 34.   | — — camphoratum; Fassung der<br>Pharmakopöe-Kommission 366.      |
| Thionaphtole; von K. Krafft                                       | Pharmakopöe-Kommission 366<br>— Diachylon, Vorschrift; von A.    |
| und R. Schönberg 551.<br>Thiophen, Synthese und Reak-             | Kremel 512.  |
| tionen; von G. Denigès 524.                                       | - Hydrarg. ciner., Darstellung<br>von Jaquemair 1050             |
| - Einfluß auf Färbung; von A. Bidet 667.                          | Prüfung von H. Unger, A.   |
| Bidet 667. Thiosulfate und Sulfite; von                           | Kremel und E. Dieterich 512                                      |
| A. Schwicker 847.   | - Lanolini; von H. Helbing 901.<br>Uralium 1100                  |
| Thymol - Quecksilberacetat,<br>Bereitung; von E. Merck 608.       | Uraniumsalze, Wirkung; von R                                     |
| Thymolreaktion, von L. von  | H. Chittenden 141<br>Urtica dioica, Anwendung; von               |
| Itallie 228.  | Huchard 808  |
| Tinctura Ferri Athenstaedt;<br>von R. Fresenius 713.              |  |
| composita Athenstaedt;  |  |
| von E. Dieterich 415. Tinct. Quillajae, Vorschrift; von           | V.   |
| R. Hill 516.  | Valeriana, Abarten in England                                    |
| Tinkturen, Zusammensetzung;<br>von M. C. Traub 901.               | von W. H. Beeby 331  |
| Tinte, Anilin-, Haltbarkeit 236.                                  | Vanadiumfluoride; von E<br>Petersen 82, 849                      |
| - indische; von Piliard 421.                                      | Vanadinsaure Salze; von G  |
| Toluole und Benzole, Halogen-<br>substituierte; von C. Willgerodt | Radan 554  |
| und H. Salzmann 756.  | Verbandstoffe, Untersuchung<br>auf Quecksilberchlorid; von H     |
| Tolubalsam, Verfälschung; von R. A. Cripps 142.                   | Beckurts 416   |
| Toluidin, Einwirkung von Schwe-                                   | - aus Leinen; von A. Gans  |
| fel; von L. Gattermann 371.                                       | windt 901<br>VergiftungdurchExtr.Filici                          |
| Tropäolin, Verhalten gegen Säuren;<br>von P. Giacosa 520.         | mar.; von Bayer 802  |
| Tuberkulose, Jodpillen dagegen;                                   | - durch Pilze; von Demme une                                     |
| von Herard 135.   | B. Studer 562  |

Vergiftung mit Antifebrin; Wasser, schwarzes, am Aquator; von Pauschinger und von A. Muntz und V. Marcano 803. Fürth 515. - mit Weinstein 1049.Wassergas, Schädlichkeit: von Vicia sativa, Cholin und Betain G. Lunge 325. darin; von A. Ritthausen 849. Wasserstoffsuperoxyd, Wir-Vinum Chinae, Vorschrift; von kung auf Säuren und Kohlehydrate; von C. Wurster A. Kremel 511. Vinylalkohol im Äther; von - Verwendung in der Analyse; von A. Carnot Th. Poleck und K. Thümmel 471.961. Warzen, Arsenik dagegen; von Püllin 564.- Mittel dagegen ; von I m o s s i 1101. W. 427.Walrat, Verfälschung - aus trockenen Beeren: von Pakalkhaltiges, Wasser, Abfall-, langié 567.Verhalten; von H. Schreib - Borsäuregehalt; von G. Bau-278. - Anforderungen an Trinkmert 324.- Bakterien im Brunnen-; von Th. - Bestimmung des Glycerins; von 278. B. Weigert 232.Bockorny - Bitterstoff und Entfernung; von - Bestimmung der Nitrate durch Schätzung; von S. C. Hooker 179. B. Haas Bestimmung kleinster Mengen Nachweis fremder Farbstoffe; Eisen; von F. Jolles von A. Pagnoul 568. - Bestimmung freier Kohlensäure; - Nachweis der Salicylsäure; von von H. Trillich 1044.L. Weigert 324. - Eigenschaften von Trink-; von Prüfung auf Salpetersäure: von 852.H. Fleck Schwefelsäuregehalt von Sherry; - für Brierbrauereien, Prüfung; von Chr. Hansen 852. von E. Borgmann und W. - Gasabfall-, Schädlichkeit; Fresenius 328.von 1045. H. Kämmerer 1044.- Schaum-; von E. List Untersuchung von Süfs-; - Leitungs-, von Stockholm; von von 327.W. Fresenius K. Linroth 327.- Mineral; you Chatelguyon 524. - über das Schwefeln; von List, - Mineral-, zu Suhl, Ottilienquelle; Kämmerer und Pfeiffer 657. von E. Reichardt 645.Weinreben, Schutzmittel; - Nil-, Bestandteile; von A. Müntz Joulin 763.763.Weinsäure, Reduktion zu Kohle- Reagens auf Salpetersäure; von hydrat; von M. Ballo 551, 904. 278. - und Citronensäure, Bestim-C. Hooker Reinigung von Abfall-; von H. mung in Gemischen von J. S. Ward Schreib 185. - haltbare Lösungen; - Trink-, Bestimmung der Salpeter-C. säure darin; von C. Gulden-Reinhardt 35. steeden-Egeling Weinstein, verfälschter; von W. Bettink - Trink-, Nachweis der salpetrigen Weizen, Prüfung; von H. Weig-Säure; von B. Proskauer 513, mann 36. von Fr. Musset 416.Weizen- u. Roggenmehl, Unter-Untersuchungen; von Rullscheidung; von A. Soltsien 609. 449. mann Wintergrünöl und Birkenöl: Untersuchung desselben; von von H. Schroeter und H. 1009.van Itallie Trimble 1004.

853.

- Verhalten von Bakterien darin:

von J. Karlinsky

813.

Winteren; von P. N. Arata und

F. Canzonari

Winterrinde, Bestandteile; von P. N. Arata und F. Canzonari 813.

Wismut, amorphes, Darstellung; von F. Hérard 516.

- Dampfdichte; von H. Biltz und V. Meyer 463.

bas. salpeters. zu suspendieren;
von S. Lawrence 518.
Reaktion auf dasselbe; von Léger

Wismutverbindungen, aromatische; von A. Michaelis und A. Marquardt 655.

Wollschweifs, Glykolsäure und Brenzweinsäure darin; von A. und F. Buisine 282. Wurmmittel, von J. Chéron 803.

Wurzeln, Anlage und Wachstum; von J. Holfert 481.

#### X.

Xanthoxylon, Bestandteile verschiedener Arten; von P. Giacosa und M. Soave. 569

#### Y.

Yara, von M. V. Marcano 283 Yttriumverbindungen; von A. Duboin 471.

#### Z.

Zahnschmerzbalsam 382, 1003.
Zähne schmerzlos auszuziehen von
Hénoque und Frédet 134.
Zinc. acetic., Prüfung; von A.
Kremel 608.
— oxydat., Prüfung 801.
— Prüfung; von Brenstein 712.
— pur., arsenhaltig; von W.
Stromeyer 549.

Zinc. salicylic., Bereitung; von van Itallie 608.

— sulfocarbolic., Darstellung; von J. Kranzfeld 712.

Zink, Bestimmung; von Riban 138.

— Bestimmung neben Mangan; von G. Neumann 272.

— Trennung von Nickel; von H. Baubigny 612.

Zinkoxyd, käufliches; von H. Belcher Thornton 139. Zink-Ammon-Carbonat, basisches; von G. Kafsner 673. Zinkstaub, von E. Reichardt

Zinn, gefälltes; von L. Vignon 282.

Oxydation; von L. Vignon 470.
 Wirkung der Lösungen; von E. Unger u. G. Bodlaender 130.
 Zinnbleilegierungen, spez. Gew.; von O. Kleinstück 628.
 Zinn deckel, bleihaltige, Schädlickkeit; von E. Léger 616.
 Zucker, Bestimmung durch Fehling'sche Lösung; von H. Causse

- künstlicher, Verhalten; von E. Fischer und J. Tafel 274. - künstlicher; von O. Loew 460.

Milch-, Assimilation; von
Bourquelot u. Troisier 564.
Trauben-, neues Reagens, von
L. Crismer 35.
Zuckerarten, Gärungsfähigkeit;

von W. E. Stone u. B. Tollens 277.

Zuckerrohrsaft, alkoholische Gärung; von V. Marcano 764. Zuckersäure als Reagens auf Dextrose; von R. Gans und B. Tollens 276. Zungenrisse Heilung durch

Zungenrisse, Heilung durch Papayotin; von Schwimmer 420.

#### II. Bücherschau.

Alsberg, M., Anthropologie; von C. Bertram 334. Baumann, A., gasvolumetrische Tabelle von C. Jehn 333. Beckurts, H., Jahresbericht der Pharmakognosie u. s. w.; von E. Reichardt 480.

Beckurts, H. u. Hirsch, Handbuch der praktischen Pharmacie; von G. Vulpius 48, 719. Behren's Zeitschrift für Mikroskopie; von C. Marpmann 285, 479. Bericht über die 8. Versammlung

baverischer Vertreter der angepharmaceut. Institutes zu Erwandten Chemie 1008. langen, von G. Hofmann Bertschinger, A., Wirkung der Br., Universalpharma-Hirsch, kopöe; von H. Vulpius 1008. Sandfilter of the United States Jacobsen, E., Chemisch - tech-Criticism nisches Repertorium 144, 528, 1008. Pharmacopoeia; von L. Reuter 1152.Klein, H., Gaea; von C. Bertram Dieterich, Eug., Helfenberger An-188, 431, 620, 815, 1145. nalen; von G. Hofmann Köhler's Medizinalpflanzen; von Dragendorff, G., Gerichtliche C. Bertram 94, 144, 383, 911. Krauch, C., Prüfung der chemi-Chemie, III. Auflage; von C. Jehn schen Reagentien auf Reinheit; Dymock, W., Pharmacographia indica; von A. Meyer 1056. von C. Jehn Krenn, E., Apotheken in Osterreich-Eder, J. M., Jahrbuch der Photo-Ungarn etc.; von C. Bertram 1145. graphie; von C. Bertram Kremel, A., Prüfung der Arzenei-Eichhoff, P. J., Über Seifen; von mittel; von G. Hofmann 623.Th. Pusch Lewin, L., Hydroxylamin 528. Elbs, K., Synthetische Darstellungs-- Areca Catechu 528. Lichinger, Fr., Die offizinellen methoden der Kohlenstoffver-Croton- und Diosmeenrinden der bindungen; von A. Meyer 1103. Dorpater Sammlungen; von C. Elsner, F., Praxis des Chemikers; Bertram von G. Hofmann Medikus, L., Anleitung zur quader Naturwissen-Encyklopädie schaften, von W. Foerster litativen Analyse; von C. Jehn 240. Michaelis, A., Graham - Otto's u.s. w.; von A. Geheeb 622, 1146. Lehrbuch der anorganischen Engler, A., und Prantl, K., die Chemie; von C. Jehn natürlichen Pflanzenfamilien; von Meyer, S., und Seubert, K., C. Bertram 143, 187, 432, 621, System der Elemente; von C. 815, 910. Jehn 333. Erlenmeyer, E., Lehrbuch der organischen Chemie, von O. Möller, J., Pharmakognosie; von C. Hartwich Hecht; von C. Jehn - u. Geifsler, Realencyklopädie Fischer, B., die neueren Arzeneider Pharmacie; von G. Vulpius mittel; von G. Hofmann 1008. Formulae Magistrales Berolin.; von Nöldecke, C., Flora des Fürsten-C. Bertram 143. tums Lüneburg, Lauenburg, Ham-Gaertner, A., und Tiemann, F., burg; von C. Bertram Untersuchung des Wassers; von Paschkis, H., Kosmetik für Arzte; C. Marpmann 766.von G. Hofmann 1144. Real-Geifsler und Moeller, Pharmaceutical Era; von L. Reuter encyklopädie der Pharmacie; von 1152.G. Vulpius Pharmacopoeia of the United States, Gerhardt, C., Heilkunde und Digest of criticisms; von L. Reuter Pflanzenkunde; von C. Bertram 576.Plante, Die elektrischen Er-Goeppelsroeder, F., Kapillarscheinungen der Atmosphäre; analyse; von C. Jehn von C. Bertram Grünwald, F., elektrische Be-Proceedings of the American Pharmaceutical Association; von L. leuchtungsanlagen; von C. Bertram 672.Reuter 384. Haenlein, F. H., und O. Uhl-Rahmer, Lebensvorgänge in worm, Bibliotheca botanica; von Mensch und Tier; von C. Bertram C. Bertram 528.Hilger, A., Mitteilungen des Rofsmäfsler, G. A., u. Engel,

Th., Geschichte der Erde; von C. Bertram 190. Rufs, K., Heimisches Naturleben im Kreislauf des Jahres; von C. Bertram Schaedler, C., Untersuchungen der Fette, Öle, Wachsarten; von E. Schmidt Schlesische Gesellschaft für vaterländische Kultur, Jahresbericht; von G. Hofmann Schmidt, E., Pharmaceutische Chemie; von C. Jehn 525, 910. Schneider, Fr. C., und Vogl, A., Kommentar zur Pharmacopoea Austriaca, editio VII 911. Scholik, Ch., Photographische Rundschau; von C. Bertram 287. Schorlemmer, C., Organische Chemie; von C. Jehn 671. Schroff, C. v., Studie über Paris quadrifolia; von F. A. Flückiger Schultz, T., und Julius, P., Tabellarische Übersicht der künstlichen organischen Farbstoffe;

Schulze, C., Pharmaceutische Synomyma; von C. Bertram 288. Seubert, K., und Meyer, L., System der Elemente; von C. Sterne, C., Die alte u. neue Weltanschauung; von C. Bertram 191. Tiemann, F., und Gärtner, A., Untersuchung des Wassers; von C. Marpmann Terza riunione d'Igienisti Italiani von L. Reuter Twenty-fifth Annual Report of the Philadelphia College of the Pharmacy; von L. Reuter Uhlworm, O., u. Haenlein, F.H., Bibliotheca Botanica; von C. Bertram Vogl, A., und Schneider, Fr. C., Kommentar zur Pharmacopoea Austriaca, editio VII Wein, E., Agrikulturchemische Analyse; von C. Jehn Weyl, Th., Schädlichkeit der Teerfarben; von C. Jehn - Die Teerfarben und deren Schädlichkeit; von C. Jehn

#### III. Schriftsteller-Verzeichnis.

377.

#### A.

Schultze, W., Wassergehalt des

von C. Jehn

latus

Malzes; von C. Jehn

Adrian, L. A., Extrakte mit Kälte bereitet 765. - M., Safranverfälschung 427. Ahrens, F. B., Mandragorin 1041. Mandragora-Alkaloide 655. Alessi, A., Vorlesungsversuche mit Chlorwasserstoff 460. Allen, A. H., Untersuchung von Bier auf Saccharin Allright, Vergiftung durch Sassafrasöl 518. Ambühl, G., Untersuchung von Schweineschmalz 36. Amerman, E., Blüten von Anthemis nobilis 523.Amthor, C., Saccharomyces apicuAndré, G., Verbindungen von Quecksilberchlorid mit Ammoniak 906.

Wilbuschewicz, E., Chinarinden

des Dorpater pharmaceutischen Instituts; von C. Bertram 816.

Andres, H., Prüfung von Ol. jecoris Aselli 415. Andry und Doyon, schädliche Wirkung des Bromkaliums 718.

Arata, P. N., und Canzonari, F., Bestandteile der Winterrinde 813. Arnaud, wirksame Bestandteile von Strophantus glaber 469.

Arthur, Ch., Liq. Calcii saccharatus 572.

#### B.

Baginsky, A., Milchkotbakterien 468. - Untersuchungen über Milchkotbakterien 128.

| säuren 516. Ball, A., Pilzsporen in Biercouleur 279. Ball, E. J., elektrisches Verhalten Veränderungen des Spiritus micarum   | 331.<br>rum              |
|---|--------------------------|
| Ball, E. J., elektiisches Verhalten micarum   | 997                      |
| von Legierungen 472. Restimmung der Alkaloïd  | 999                      |
| Ballo, M., Reduktion der Weinsäure zu Kohlehydraten 551, 904.   | e iter<br>996            |
| Barbaglia, G. A., ätherisches Öl — und Otto, Jeyes' Creolin von Laurus nobilis 572. Beckwith, Extractum flui  | $\frac{412}{\text{dum}}$ |
| Barbier, schädlicher Einfluss bei Diphtherie 1048.  Becquerel, E., phosphorescier Sulfide   | 519<br>ende<br>473       |
| Australen  Australen  Australen  Australen  Behrend, G., Anthrarobin Bellamy, Einfluss des Lichtes  | 134                      |
| scholtzia californica 139. Lackmus Benedikt, R., und Hazura   | 92<br>, K.               |
| Bardet, G., Stärkung des Haar-<br>bodens 382. Berendes, Pharmacie bei<br>Pardet und Dujardin Baan alten Kultuwällern 678 722  | 851<br>der               |
| Bardet und Dujardin-Beau-<br>metz, Exalgin 605, 660.<br>Barfoed, C., Verhalten der Queck- Beringer, G. M., Untersuchung   | 876                      |
| silberoxydulsalze gegen Natron<br>180. Mandelölsorten<br>— verfälschtes Insektenpulver  | 661                      |
| Verhalten der Quecksilberoxydul-<br>salze gegen Alkalien 552. Berthelot, Bildung von S  | tick                     |
| Barth, L., und Herzig, J., Herniaria  Bastocki und Huchard, brechen- Bastocki und Huchard, brechen- Szepter des Königs Pepi I.                                      | 664<br>das<br>761        |
| Bastocki und Huchard, brechenergende Wirkung von Narcissus pseudo-narcissus 809.  Szepter des Konigs Fepi I. Bertram, C., alte und neue V anschauung; von C. Sterne |                          |
| Batterburg, R. L., Einschluß- mittel für Antinyrin 564  - Apotheker in Osterreich-Un u. s. w.; von E. Krenn   | 1145                     |
| Baubigny, H., Trennung von — Anthropologie; von M. Als Zink und Nickel 612.   | 334                      |
| 799. worm und F. H. Haenlein  | 528                      |
| sammensetzung und Wirkung von<br>Sulfonen 1008 — elektrische Beleuchtungsanla   | 575gen                   |
| - und v. Udránszky, L., Vor-<br>kommen von Ptomaïnen bei Cy-<br>ctinurio 255  | 672<br>der<br>335        |
| Baumert, G., Borsäure im Wein 324.  Stinurie  Baumert, G., Borsäure im Wein 324.  | 288<br>nses              |
| Bayer, Vergiftung mit Extr. filicis — Gaea 188, 431, 620, 815,  |                          |
| - u. Co., Darstellung von Sulfonal mäßeler - Heil- und Pflanzenkunde;   | 190<br>voi               |
| Bayard, A., und Waldbauer, J., Nachweis des Baumwollensamen- heimisches Naturleben;   | 286<br>vor               |
| öls im Schweinefett 330. K. Rufs  | 336                      |

schweis

| Bertram, C., Koehler's Medizinal-  | Bombelon, E., Hydrargyrum                                       |
|--|---|
| pflanzen 94, 144, 383, 911.  | naphtolicum flavum 31.<br>Boas, A., Nachweis freier Salz-       |
| - Lebensvorgänge in Mensch und<br>Tier; von Rahmer 192.                                    | säure im Magen 322.   |
| — Java-Rinden des Dorpater phar-   | Borgmann, E., u. Fresenius, W.,                                 |
| maceutischen Institutes; von E.  | Gehalt von Sherryweinen an                                      |
| Wilbuschewicz 816.   | Schwefelsäure 328.<br>Bosetti, E., Ammoniumbromid120.           |
| <ul> <li>Pharmacopœa austriaca editioVII.</li> <li>Nachträge; von K. Kreuz 910.</li> </ul> | Bouchardat, G., und Lafont, J.,                                 |
| - pharmaceutische Synonyma; von  | Verwandlung von Terpilen in                                     |
| C. F. Schulze 288.   | Menthen 476.  |
| — photographische Rundschau; von<br>Ch. Scholik 287.                                       | Bourgoin und Beurmann;  |
| Ch. Scholik - Engler, A., und Prantl, K.,  | Arzeneimittelverbrauch 135.                                     |
| die natürlichen Pflanzenfamilien   | Bourquelot, Mannit-und Zucker-<br>gehalt verschiedener Schwämme |
| 143, 187, 432, 621, 815, 910.  | 614.  |
| - J., und Gildemeister, E.,  | - und Troisier, Assimilation des                                |
| Betelöl 652.<br>Beckurts, H., Wertbestimmung   | Milchzuckers 566.   |
| der Quecksilberchloridverband-   | Bousson, Aufbewahrung von<br>Mehl 909.                          |
| stoffe 416.  | Brandes, W., Prüfung des Kreo-                                  |
| Betancourt, A., Wirkung des  | sotes 111.  |
| Milchsaftes; von Hippomane<br>Manzanillo 571.  | Breidenbach, Ch. H., Kinosorten 523.                            |
| Beurmann und Bourgoin,   | Brenstein, Prüfung von Zincum                                   |
| Arzeneimittelverbrauch 135.  | oxydatum 712.   |
| Bevan, E. J., und Grofs, C. F.,<br>Chlorverbindungen des Magne-                            | — Prüfung von Stibium sulfuratum aurantiacum 126.               |
| siums 140.   | Brucker, J., Kalium jodatum und                                 |
| Bettink, W., verfälschter Cremor   | Spiritus Aetheris nitrosi, Jod-                                 |
| Tartari 757.   | ausscheidung 510.   |
| Beuth und Hook, Quina morada 521.  | Brücke, E., Eiterprobe 653.<br>Brunn, v., Behandlung der Erysi- |
| Bidet, A., Färbung durch Thiophen  | pelas 804.  |
| 667.   | Brun, Et., Kupferoxybromid 1143.                                |
| Biltz, H., und Meyer, V., Dampt-   | Brunner, H., Äther H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> haltend        |
| dichte 462.  | Brunner, C., Colchicum - Ver-                                   |
| Bishop, W., und Ingé, L., ver-<br>fälschtes Schweineschmalz 323.                           | giftung 385.  |
| Bisoguerebbe, Nachweis von   | Bunge, G., Aufnahme von Eisen                                   |
| Aldehyd im Branntwein 419.   | beim Säugling 557.<br>Bunting, J. H., Euphorbia pilu-           |
| Blondel, R., Samen von Soja<br>hispida 429.  | lifera 331.   |
| Bockerny, Th., Bakterien im  | Bourton und Morse, Zersetung<br>des Kaliumjodates im Jodid 140. |
| Wasser 278.  |   |
| Boddé, H., Unterscheidung des  | Buzzi, E., und Reeps, L., Thiol und Ichthyol 511.               |
| Resorcins von Carbol- und Salicylsäure 656.  | JII.  |
| Bodländer, G., und Unger, B.,  |   |
| Wirkung der Zinnsalze 130.   | <b>C.</b>   |
| Böttger, R., u. Hager, H., Prüfung<br>des Harns auf Zucker 127.                            | Cahen, F., Reduktion durch Bak-                                 |
| Buisine, A. und F., Glykokollsäure   | terien 83.  |
| und Brenzweinsäure im Woll-  | Campari, Darstellung von Stick-                                 |
| schweis 989  | ovvdulgae 139   |

282.

Campari, Darstellung von Stick-oxydulgas 139.

| Canzonari, F., und Arata, P. N.,                                   | Crismes, L., Safranin als Reagens   |
|--|-------------------------------------|
| Bestandteile der Winterrinde 813.                                  | auf Traubenzucker 35.               |
|  | Constant D. A. Waschlandson Jo.     |
| Cardot, Wirkung von Coronilla                                      | Cropps, R. A., Verfälschung des     |
| scorpioides 1052.  | Tolubalsams 142.                    |
| Carles, P., Goldarseniat 611.                                      |                                     |
| - ätzende Wirkung der Carbol-                                      |                                     |
|  |                                     |
| 044420   | D.                                  |
| - Anwendung von Fleischbrei 908.                                   | T)                                  |
| Carnot, A., Trennung von Kobalt                                    | Daccomo, Jodgehalt von Jodo-        |
| und Nickel 760.  | formsorten 574.                     |
| - Wasserstoffsuperoxyd zur Ana-                                    | Dalché und Villejean, giftige       |
| lyse 471.  | Wirkung von Bismuth. subnitric.     |
|  | 420.                                |
| - Bestimmung von Lithium 664.<br>Cassaday, F. V., Bestandteile der |                                     |
| Cassaday, r. v., Bestandtene der                                   | Dana, Anwendung von Menthol         |
| Wurzelrinde von Evonymus euro-                                     | 1049.                               |
| paeus 862.   | Day, Loco-Weed 671.                 |
| Causse, H., Bestimmung des   | Debière, Wirkung von Senecio        |
| Zuckers durch Fehling'sche   | canicida 717.                       |
| A(2)   | Debierre, M., Wirkung von Se-       |
| Corneilla I Poreitung von  | posic conicide 120                  |
| Cavaillés, L., Bereitung von                                       | necio canicida 130.                 |
| rhastein 015.  | Deherain, P. P., Stickstoffgehalt   |
| Cazeneuve, P., u. Hugouneng, L.,                                   | und Verbrauch des Bodens 907.       |
| Pterocarpin und Homopterocarpin                                    | Delachanal und C. Vincent,          |
| <del>1</del> 78.   | Eigenschaften des Sorbits 615.      |
| - Umwandlung des Nitrokampfers                                     | Demarco de Viti, Gerbsäure          |
| in Nitrosokampfer 761.   | gegen Phthysis 240.                 |
| - Konstitution des Nitrokampfers                                   | Demme und Studer, B., Ver-          |
| - Konstitution des Nitrokampiers                                   |                                     |
| 615.   | giftung mit Helvella esculenta 562. |
| Chéron, J., Wurmmittel 803.  | Deniges, G., Darstellung von        |
| Chittenden, R. H., Wirkung der                                     | Kupferbromür und -chlorür 611.      |
| Uransalze 141.   | — von Sauerstoff 515.               |
| Christison, R., Zeit der Arzenei-                                  | - Reagens auf Mercaptane 565.       |
| gabe 565.  | - Synthese und Reaktionen von       |
| Church, A. H., Aluminium haltende                                  | Thiophen 524.                       |
|  |                                     |
|  | - Wirkung von Natriumhypobromid     |
| Claisen, L., und Manasse, O.,                                      | auf Stoffe 93.                      |
| Nitrosokampfer und Kampfer-  | Dieff, W., Oxydation der Ricinöl-   |
| chinon 461.  | säure $652$ .                       |
| Clark, W. H., Grindelia robusta                                    | Dieterich, E., Anwendung der        |
| und squarrosa 45.  | Elaïdinprobe 414.                   |
| Claus, A., und Edinger, A., Iso-                                   | - Ferr. albuminat. solubile 414.    |
| chinolin 180.  | — gutes Senfpapier 411.             |
|  | U IL                                |
| Cohn, O., Wirkung des künstlichen                                  | — indifferente Eisenpräparate 413.  |
| Magensaftes 1097.  | - Kreosot und Copaivabalsampillen   |
| Combes, A., Wertigkeit des   | 1094.                               |
| Aluminiums 610.  | — Prüfung des Opiums 997.           |
| Coquillet, Feind der Orangen-                                      | — — von Ungt. Hydrarg. ciner. 513.  |
| bäume und Mittel dagegen 518.                                      | - Tinct. Ferri composita Athen-     |
| Correa de Carvalho, Mittel gegen                                   | staedt 415.                         |
| Malaria 718.   | Dieterich, E., und Utescher, E.,    |
| Cownley, J., und Paul, H., Handels-                                | Rereitung von Spirit cononatus 22   |
|  | Bereitung von Spirit. saponatus 33. |
| sorten von Chininsulfat 517.                                       | Dohme, L., Saccharin 1100.          |
| Cramer, Heilung der Morphium-                                      | Dornblüth, O., Wirkung von          |
| sucht 564.   | Hyoscin und -hydrobromat 904.       |
| Crampton, C. A., Vorkommen von                                     | Dott, B., und Stockmann, R.,        |
| Borsäure in Pflanzen 651.  | Derivate des Morphins 39.           |
|  | *                                   |
|  |                                     |

| England, J. W., Darstellung von Senftinktur 519.  — Syrup. acidihydrojod. 420. Ephraim, J., Rubeanwasserstoff 1042. Ernye, M., Mittel gegen Nasenbluten 135. Erwig, E., und Koenigs, W., Pentacetyldextrose 754. Esmarch, v., Wasserdampf zur Desinfektion 564. Etti, C., Gerbsäuren 1139. Ewell, E., und Prescott, Gehalt der Salicylsäure an homologen Säuren 417.  |
|---|
|   |
| Falk, J. C., Darstellung von Am-  |
| moniumjodid 1052.<br>Far bi, Verfälschung von Pfeffer 427.  |
| Feit, W., Kaliummagnesiumbromid   |
| 652.  |
| Ferber, E., Empl. Hydragyri de  |
| Vigo 709.<br>Ferrand, E., Safranverfälschung  |
| 1143.   |
| Firbas, R., Basen in den Keimen   |
| der Kartoffel 1037.   |
| Fischer, B., Prüfung der Salicylsäure 708.  |
| - E. und Hirschberger, J.   |
| Mannose. 369.   |
|   |
| - und Meyer, J., Oxydation des  |
| Milchzuckers 368.   |
| Milchzuckers 368.  — —, Oxydation der Maltose 1039.  — und Tafel, J., Verhalten künst-  |
| Milchzuckers 368.  — —, Oxydation der Maltose 1039.  — und Tafel, J., Verhalten künstlicher Zucker 274.   |
| Milchzuckers 368.  — —, Oxydation der Maltose 1039.  — und Tafel, J., Verhalten künstlicher Zucker 274. Fleck, H., Eigenschaften von Trink-   |
| Milchzuckers 368.  — , Oxydation der Maltose 1039.  — und Tafel, J., Verhalten künstlicher Zucker 274.  Fleck, H., Eigenschaften von Trinkwasser 852.   |
| Milchzuckers 368.  — , Oxydation der Maltose 1039.  — und Tafel, J., Verhalten künstlicher Zucker 274.  Fleck, H., Eigenschaften von Trinkwasser 852.   |
| Milchzuckers 368.  — , Oxydation der Maltose 1039.  — und Tafel, J., Verhalten künstlicher Zucker 274.  Fleck, H., Eigenschaften von Trinkwasser 852.  Flückiger, F. A., Bestimmung des Morphingehaltes im Opium 721,   |
| Milchzuckers  - , Oxydation der Maltose 1039.  - und Tafel, J., Verhalten künstlicher Zucker  Fleck, H., Eigenschaften von Trinkwasser  Flückiger, F. A., Bestimmung des  Morphingehaltes im Opium  721,  769,  Extraktionsapparat  |
| Milchzuckers  — , Oxydation der Maltose 1039.  — und Tafel, J., Verhalten künstlicher Zucker 274.  Fleck, H., Eigenschaften von Trinkwasser 852.  Flückiger, F. A., Bestimmung des Morphingehaltes im Opium 721,  — Extraktionsapparat 162.  — Nachweis kleinster Mengen von  |
| Milchzuckers  — , Oxydation der Maltose 1039.  — und Tafel, J., Verhalten künstlicher Zucker  Fleck, H., Eigenschaften von Trinkwasser  Flückiger, F. A., Bestimmung des  Morphingehaltes im Opium  721,  769.  — Extraktionsapparat  Nachweis kleinster Mengen von  Arsen  1038.   |
| Milchzuckers  — , Oxydation der Maltose 1039.  — und Tafel, J., Verhalten künstlicher Zucker 274.  Fleck, H., Eigenschaften von Trinkwasser 852.  Flückiger, F. A., Bestimmung des Morphingehaltes im Opium 721, 769.  — Extraktionsapparat 162.  — Nachweis kleinster Mengen von Arsen 1.  — Osterferien im Süden 1013, 1057.  — Strychnos Ignatii 145.  |
| Milchzuckers  — , Oxydation der Maltose 1039.  — und Tafel, J., Verhalten künstlicher Zucker 274.  Fleck, H., Eigenschaften von Trinkwasser 852.  Flückiger, F. A., Bestimmung des Morphingehaltes im Opium 721, 769.  — Extraktionsapparat 162.  — Nachweis kleinster Mengen von Arsen 1.  — Osterferien im Süden 1013, 1057.  — Strychnos Ignatii 145.  |
| Milchzuckers 368.  — —, Oxydation der Maltose 1039.  — und Tafel, J., Verhalten künstlicher Zucker 274. Fleck, H., Eigenschaften von Trinkwasser 852. Flückiger, F. A., Bestimmung des Morphingehaltes im Opium 721, 769.  — Extraktionsapparat 162. — Nachweis kleinster Mengen von Arsen 1.  — Osterferien im Süden 1013, 1057.  — Strychnos Ignatii 145. — Studie über Paris quadrifolia von C. v. Schroff 1101.   |
| Milchzuckers 368.  — —, Oxydation der Maltose 1039.  — und Tafel, J., Verhalten künstlicher Zucker 274. Fleck, H., Eigenschaften von Trinkwasser 852. Flückiger, F. A., Bestimmung des Morphingehaltes im Opium 721, 769.  — Extraktionsapparat 162. — Nachweis kleinster Mengen von Arsen 1.  — Osterferien im Süden 1013, 1057.  — Strychnos Ignatii 145. — Studie über Paris quadrifolia von C. v. Schroff 1101. Förster, F., und Mylius, F., Lös-   |
| Milchzuckers 368.  — , Oxydation der Maltose 1039.  — und Tafel, J., Verhalten künstlicher Zucker 274. Fleck, H., Eigenschaften von Trinkwasser 852. Flückiger, F. A., Bestimmung des Morphingehaltes im Opium 721, 769.  — Extraktionsapparat 162.  — Nachweis kleinster Mengen von Arsen 1.  — Osterferien im Süden 1013, 1057.  — Strychnos Ignatii 145.  — Studie über Paris quadrifolia von C. v. Schroff 1101. Förster, F., und Mylius, F., Löslichkeit von Glas in Wasser 651.                                   |
| Milchzuckers  — , Oxydation der Maltose 1039. — und Tafel, J., Verhalten künstlicher Zucker  Fleck, II., Eigenschaften von Trinkwasser  Flückiger, F. A., Bestimmung des Morphingehaltes im Opium  721, — Extraktionsapparat  — Nachweis kleinster Mengen von Arsen — Osterferien im Süden 1013, 1057. — Strychnos Ignatii — Strychnos Ignatii  145. — Studie über Paris quadrifolia von C. v. Schroff  Förster, F., und Mylius, F., Löslichkeit von Glas in Wasser 651. Foerster, O., Reinigung des Lackmusfarbstoffes |
| Milchzuckers  — , Oxydation der Maltose 1039. — und Tafel, J., Verhalten künstlicher Zucker  Fleck, H., Eigenschaften von Trinkwasser  Flückiger, F. A., Bestimmung des Morphingehaltes im Opium  721,  — Extraktionsapparat  — Nachweis kleinster Mengen von Arsen  — Osterferien im Süden 1013, 1057. — Strychnos Ignatii  — Studie über Paris quadrifolia von C. v. Schroff  Förster, F., und Mylius, F., Löslichkeit von Glas in Wasser 651.  Foerster, O., Reinigung des Lack                                      |
|   |

Forlanini, Wirkung gepresster 807. Luft Fouqué, F., ägyptisches Blau 664. Fragner, K., Imperialin Frankland, Nachweis der salpetrigen Säure 417.Fresenius, Tinct. ferri comp. 713. Athenstädt - H., arsenhaltiges Futterknochenmehl - Bestimmung des Arsens im 272.Knochenmehl - W., Bestimmung der Asche bei Süfsweinen 327.- und Borgmann, E., Gehalt der Sherryweine an Schwefelsäure 328. Frédet und Hénoque, Zähne schmerzlos auszuziehen 134.Freund, M., Meconin in Hydrastis canadensis 371.Fricke, E., Kaffeesurrogat 329.Fritsch, K., Bestandteile der Pilze Frost, H. V., Kondensation von Benzylcyanid 371. Frühling, R., verfälschtes Minium Fürth, E., und Pauschinger, Antifebrinvergiftungen 803.

#### G.

Gaglio, G., Wirkung des Naphta-515.Gahan, Mineralwasser von Chatelguyon Gallois, N., und Hardy, E., 240. Anagyrin Gans, R., und Tollens, B., Salep und Quittenschleim Zuckersäure als Reagens auf Dextrose Ganswindt, A., Verbandstoffe aus Leinwand 901.Garzarolli, K., Strychninverbindungen 463. Gattermann, L., Darstellung von Silicium und Bor 275.- Einwirkung des Schwefels auf Toluidin 371. - und Wichmann, G., Aldehyd-36**6**. Gautier, A., Darstellung von Kohlenoxysulfid 473.

1179 Gautier, A. und Hallopeau, L., Metallsulfide durch Schwefelkohlenstoff 760, 908. - und Mourgues, neue Leber-281. thranalkaloide - — Morrhuinsäure 282.Gehe & Co., Handelssorten von Atropin Geheeb, A., Encyklopädie der Naturwissenschaften von Foerster 622, 1146. u. s. w. Geneuil, Mittel gegen Nasenbluten Geifsler, E., Alkaligehalt der 1095. Seifen Geppert, J., Wirkung der Blau-1001. Gerock, J. E., Trennung des Strychnins vom Brucin Gerrard und Symons, Ulexin 861. Geuns, Ib. van, Pasteurisieren der BakterienGeyger, Emetingehalt von Ipecacuanhapräparaten Giacosa, P., Verhalten von Farbstoffen gegen Säuren - und Soave, M., Bestandteile von Xanthonxylonarten Gibson, A., schädliche Kuhmilch

Giesel, F., Cinnamylcocaïn in den

Cocablättern und Liebermann, C., Bereitung und Synthese von Cocaïn

Gilbert, A., Prüfung von Oleum 1093.Cassiae H., Prüfung von Oleum Ricini 1093.

Gildemeister, E., und Bertram, J., Betelöl 652.

Gilson, E., Lecithin 378. Girard, Ch., und L'Hote, L., chlorsaures und überchlorsaures Anilin 476.

Giraud, jun., abführende Schoko-Glaeser, M., und Marowski, Th.,

Oxydation des Glycerins 1038. - - Oxydation des Athylenalkohols 1038.

421. Glenk, Methysticin Glenk, R., Harz von Populus tremuloides 616, 1146.

Goeldner, M., Prüfung von Cocain, hydrochloric. 898.

| Goeldner, M., Farbenreaktion von<br>Cocaïnhydrochlorat 799. | Hager, II., Prüfung des Oleïns<br>319                           |
|---|---|
| Göhring, F., Darstellung von                                | - und R. Boettger, Prüfung des                                  |
| Sauerstoff 31.  | Harns auf Zucker . 127<br>Hadfield, R. A., Einfluß des Man      |
| Göttig, J., u. Krafft, F., Benzolderivate 81.               | gans auf Stahl 612  |
|   | Hägele, C., und Hell, C., neuer                                 |
| Gorgen, M. A., Bildung des                                  | Kohlenwasserstoff 461   |
| Magnanoxyds 759.  | Hallopeau, L., und Gautier, A.                                  |
| Graetzer, E., die Lassar'sche                               | Metallsulfide, neue 760, 908                                    |
| Haarkur 1141.   | Hammerschlag, Mittel geger                                      |
| Graf, B., Dammarharz 97.                                    | Migrane 804   |
| Grandval, A., und Lajoux, H.,                               | Hanausek, T. F., künstliche                                     |
| Quecksilbersalicylat 906.                                   | Kaffeebohnen 659  |
| Grant, Haltbarkeit der Anilintinte 236.                     | Hansen, E. Chr., Wasser für Bier-<br>brauereien 852             |
| Granval u. Valser, Verfälschung                             | Hardy, E., und Gallois, N., Ana-                                |
| der Olsäure und Nachweis 427.                               | gyrin 240   |
| Greenawalt, G., wirksamer Be-                               | Harpe, La, und Reverdin, F.                                     |
| standteil des Extr. filic. äth. 571.                        | Bestimmung des Mangansuper                                      |
| Greene, Ch. E., Darstellung und                             | oxydes 669  |
| Prüfung von Bismutoxyjodid 573.                             | — — Bestimmung des Kohlenoxydes                                 |
| Greene, F., Mittel gegen Neuralgie                          | in der Luft 669   |
| Griffiths A B Solicylaine in                                | Hartwich, C., über die Meerzwiebel 577.                         |
| Griffiths, A. B., Salicylsäure in Pflanzen 1049.            | zwiebel 577.<br>– Lehrbuch der Pharmakognosie                   |
| Grimbert, Nachweis von Urobilin                             | von J. Möller 95.   |
| im Harn 92.   | Hawkes, R., Gehalt von Bismut-                                  |
| Groli, S., Hämoglobingehalt des                             | subnitrat und -carbonat an Arsen                                |
| Blutes 129.   | 418.  |
| Grofs, C. F., und Bevan, E. J.,                             | Hazura, A., Sonnenblumenöl 654.                                 |
| Chlorverbindungen des Magne-                                | Hazura, K., und Benedict, R.,                                   |
| siums 140.  | Hazura, K., und Benedict, R.,<br>Bestandteile fester Fette 851. |
| Gründler, Bereitung von Pasten                              | - und Grüfsner, A., Bestand-                                    |
| 564.  | teile des Olivenöles 177.                                       |
| Grüfsner, A., und Hazura, K.,                               | Oxydation von Fettsäuren  |
| Oxydation von Fettsäuren 177.                               | 177.  |
| — Bestandteile des Olivenöles                               | — nicht trocknende Ole 850.                                     |
| — nicht trocknende Öle 850.                                 | Heffter, A., Wirkung von Chloral                                |
|   | auf Glukose 650.<br>Heimann, R., Mittel gegen Keuch-            |
| Sorten Berlinerblau 476.                                    | husten 903.   |
| Guldensteeden - Egeling, C.,                                | Heisch, Ch., Verfälschung der                                   |
| Bestimmung der Salpetersäure                                | Sennesblätter 428.  |
| im Trinkwasser 185  | Heinritz, H., Sediment von Extr.                                |
| Gunning, J. W., Kjeldahl'sche                               | fluid. Podophylli 421.  |
| Stickstoffbestimmung 369.                                   | Heckel, E., und Schlagden-<br>hauffen, F., Milchsaft der Bassia |
| Guttmann, P., Hydracetin 605, 902.                          | hauffen, F., Milchsaft der Bassia                               |
|   | latifolia 430.  |
|   | — Bestandteile der Frucht von                                   |
| H.  | Dialium nitidum 429.  |
|   | Hell, C., Fichtelit 461.  |
| Hachard, Anwendung von Urtica                               | - und Twerdomedoff, S., Öl<br>von Cyperus esculentus 848.       |
| Hagar H. Cara amulata 510                                   | von Cyperus esculentus 848.                                     |
| Hager, H., Cera amylata 510.   Glycerina alcoholisata 231.  | - und Hägele, C., neuer Kohlen-<br>wasserstoff 461.             |
| orjectina arcononsata 251.                                  | wasserstoff 461.  |

| Helwing, H., Unguent. Lanolini 901.  |
|--|
| Henle, A., Creolin und dessen wirksame Bestandteile 805.   |
| Hennessey, F., Bestandteile von  |
| Lycopus virginicus 516.<br>Hénoque und Frédet, Zähne   |
| Hénoque und Frédet, Zähne  |
| schmerzlos auszuziehen 134.<br>Herard, Jodpillen gegen Tuber-  |
| 1 1 7 1 105  |
| Herard, F., Darstellung von<br>amorphem Wismut 516   |
| Hérard, F., Darstellung von amorphem Wismut 516. Herrmann, A., Bestimmung der Harnsäure im Harn 377. Herzig, J., und Barth, L., Hernicia 653 |
| Herzig J und Barth L Her-  |
|  |
| Hilbert, P., u. Jaffe, M., Acetanilid und Acettoluid im Organis-   |
| mus 84.  |
| Hilger, A., Haltbarkeit des Bieres   |
| in Flaschen 280.   |
| — Bestimmung freier Mineralsäuren im Essig 323.  |
| im Essig 323.  — und Kuntze, G., Untersuchung  |
| und Verfälschung von Safran 325.<br>Hill, R., Vorschrift zu Tinctura   |
| Hill, R., Vorschrift zu Tinctura   |
| Quillajae 516.  — J. R., Löslichkeit des Strontium-  |
| nitrates 140.  |
| Hilt, J., und Barbier, Th.,  |
| Australen 762.<br>Hinkel, Wirkung und Anwendung  |
| von Antipyrin 937  |
| Hirsch, R., Diphenyläther 370.<br>Hirschberger, J., u. Fischer, E.,  |
| Hirschberger, J., u. Fischer, E.,  |
| Mannose 369.<br>Hirschsohn, E., Nachweis von   |
| gewöhnlichem Terpentin in vene-  |
| tianischem 999   |
| - Unterscheidung von Antifebrin  |
| und inchaccon 127.   |
| -Nachweis von Baumwollensamenöl  |
| in Baumöl 32.<br>Hofmann, G., die Praxis des   |
| Hofmann, G., die Praxis des<br>Chemikers; von F. Elsner 912.   |
| - Kommentar der siebenten Aus-   |
| gabe der Pharmacop. Austriaca;   |
| gabe der Pharmacop, Austriaca;<br>von Fr. C. Schneider u. A. Vogl  |
| — die neueren Arzeneimittel: won   |
| - die neueren Arzeneimittel; von<br>B. Eischer 1008.   |
| - Kosmetik für Ärzte; von H.   |
| Paschkis 1144.   |
| — Jahresbericht der Schlesischen   |
| Gesellschaft für vaterländische<br>Kultur 1152.  |
| , 1102.  |

neimittel; von A. Kremel Mitteilungen des pharmaceut. Institutes zu Erlangen; von A. Hilger - G., Helfenberger Annalen von E. Dieterich - v. und Lange, Anwendung des Ichthvols Hofmeister, Fr., Agraricinsäure - und Ellenberger, Wirkung der Oxynaphthoësäure Hook u. Beuth, Quina morada 521. Hooker, S. C., Bestimmung der Nitrate im Wasser Reaktionen von Carbazol und Pyrrol - Reagens auf Salpetersäure im Holfert, J., Anlage und Wachstum der Wurzeln 481. Holmes. E. M., Safranverfälschungen 518. Massoirinde 234.Holste, A., Anwendung von Alumin. acetico-tartaricum 1003. Holzwart, R., dimolekulares Cyanmethyl Hooper, D., Kreuzungen der Cinchonaarten und Gehalt an Alka-- Calophyllum Inophyllum 235. Harz von Gymnema sylvestre 573. - und Dymock, Bestandteile der Wurzeln von Podophyllum Emodi Hoppe-Seyler, F., Huminsubstanzen - Eigenschaften des Blutfarbstoffes 559.L'Hote, L., und Girard, Ch., chlor- und überchlorsaures Anilin Houssaye, E., Verhalten der Carbollösungen in niederer Temperatur 475. 422.Howard, Anbau von Coca - Kultur der Chinabäume in Columbien und Alkaloidgehalt der Rinden - Gehalt der Erythroxylonarten an Alkaloid 423. Huchard und Bastocki, brechenerregende Wirkung von Narcissus pseudo-narcissus 809.

Hofmann, G., Prüfung der Arze-

Hugouneng, L., u. Cazeneuve, P., Pterocarpin und Homopterocarpin 478.

Husemann, Th., Ladanum und Laudanum 1075, 1105.

#### I.

Imossi, Jodtinktur gegen Warzen 1101.Ingé, L., und Bishop, W., verfälschtes Schweineschmalz 323.Itallie, L. van, Bereitung von 608.Zinc. salicylic. Jodgehalt von Seepflanzen 1132. 757.— Makassaröl 369. - salicylsaures Zink 228. Thymolreaktion - Untersuchung des Wassers 1009. - Wertbestimmung von Extract. Strychni und Extr. Hyoscyami 184.

J. Jacobsen, E., Thiolu. Ichthyol 34. Jacquemair, Darstellung von 1050. Ungt. Hydrarg. ciner. Jaeger, E., und Gräfs, G., 1040. Chromate Jaffe, M. und Hilbert, P., Acetanilid und Acettoluid im Organismus Jahn, K., Bildung von Formaldehyd Jahns, E., Alkaloide der Arecanufs 273.- Myrtenöl und Myrtol 174.Jaksch, R. v., Harn bei Melanurie 556. Januasch und Richards, Be-Schwefelsäure stimmung der 651. neben Eisen Jaquet, A., Pferde- und Hundehämoglobin Strychnin Jaroschewskji, S., gegen Alkoholismus 1004.Jeannel, J., Physalis peruviana 566. Jehn, C., Agrikulturchemische Analyse, von E. Wein 1104. die Schädlichkeit der Teerfarben, von Th. Weyl 46, 1055. - Gasvolumetrische Tabellen, von 333. A. Baumann von G. - Gerichtliche Chemie, Dragendorff, III. Auflage 47.

Jehn, C., Graham-Otto's Lehrbuch der anorganischen Chemie, von 1054.A. Michaelis Kapillaranalyse, von F. Goppels-863. roeder künstliche organische Farbstoffe, von G. Schultz und P. Julius 45. - Lehrbuch der organischen Chemie, von Erlenmeyer - Organische Chemie, von C. Schorlemmer 671. Pharmaceutische Chemie, von 525, 909. E. Schmidt - Prüfung der Reagentien, von E. Krauch 142. qualitative Analyse, von Medicus 240. System der Elemente, von L. 333. Meyer und K. Seubert - Wassergehalt des Malzes, von 624.W. Schultze Johnson, St., Löslichkeit des weißen Präcipitates 906. Johnstone, W., flüchtiges Alkaloid im Pfeffer Jolin, S., Säuren der Schweine-379.galle Jolles, F., Bestimmung kleinster Mengen Eisen im Wasser Jones, Farben der Fruchtgelées 420. - W. T., Handelssorten von Evonymin Joulie, Schutzmittel für Weinreben 763.

#### K.

Kaemmerer, H., Gehalt der Weine an schwefliger u. Schwefelsäure 657. - Schädlichkeit des Gaswassers 1044.Kaiser, M., neues Bandwurmmitte! 1003. Kalteyer, W. Ch., Bestandteile von Dioscorea villosa 186. Karlinsky, J., Verhalten der Bakterien im Wasser 853. Kafsner, G., Prüfung des Liq. 710.Kalii arsenicosi - Basisches Zink-Ammon-Carbonat Kast, A., und Baumann, E., 133. Sulfonal als Schlafmittel

- Zusammensetzung und Wirkung

von Sulfonen

1098.

| Keller, H., Einflus des Alkohols auf den Stoffwechsel 373. Kelly, J. P., Brombeerbranntwein 1050. Kennedy, G. W., Maisöl 900. Kirkby, W., persisches und dalaatinisches Insektenpulver 42. Kifsling, R., Natriumcarbonat zur Titerstellung 711. Klein, J., Nachweis von Mangan 77. — Nachweis des Quecksilbers 73. Kleinstück, O., Zinn-Bleilegierung und deren spez. Gewicht 628. Klinger, H., Wirkung des Sonnenlichtes auf organische Verbindungen 183. — und Kreutz, Wirkung von Jodmethyl auf arsenigsaures Natrium 183. Klobukow, N. v., Cadmiumsulfid 654. Knaggs, W., Anwendung von Calciumsulfat 808, 1052. Knoll, A., Bereitung von Codeïn 229. Kobbe, F., Prüfung des Lithiumcarbonates auf Kalium und Natrium 606. — Prüfung des Sulfonals 33. Kobert, Wirkung der Jurubeba 713. Kohlmann, B., Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette 828. Koehler, C., Trennung von Arsen und Antimon 406. Koenigs, W., und Erwig, E., Pentacetyldextrose 754. | Kremel, A., Rhizoma Veratri, Bestimmung des Gehaltes an Alkaloid 511.  Ungt. Diachyllon 512.  Ungt. Hydrarg. ciner., Prüfung 512.  Prüfung von Zinc. acetic. 608.  Vinum Chinae 513.  Kreutz und Klinger, H., Wirkung von Jodmethyl auf organische Verbindungen 183.  Kuder, W., Coffeïncitrat 420.  Kuntze, G., und Hilger, A., Untersuchung und Verfälschung des Safrans 325.  Küfs, G., und Jäger, E., Chromate 1040.  Kyritz, G. M., Acet-Orth-Amidochinolin 548.  Laborde u. Duquesnel, Meconarceïn 1040.  Lachowicz, Br., Säureeigenschaft der Metallsalze 367.  Ladenburg, Zusammensetzung des Spermins 1052.  A., und Ölschlägel, C., Pseudo-Ephedrin 848.  Lafont, J., u. Bouchardat, G., Umwandlung von Terpilen in Menthen 476.  Lagorge, Nachweis von Kochenille 94.  Lajoux, H., und Grandval, A., Quecksilbersalicylate 906. |
|--|--|
|  |  |
| Kobert, Wirkung der Jurubeba 713.  | Ephedrin 848.  |
|  | Lafont, J., u. Bouchardat, G.,<br>Umwandlung von Terpilen in   |
| Koehler, C., Trennung von Arsen  | Menthen 476.   |
| Koenigs, W., und Erwig, E.,  | 94.  |
| Pentacetyldextrose 754.<br>Koenig, J., Kaffee 38.  | Quecksilbersalicylate 906.   |
| Koninck, L. de, Verunreinigung des<br>Äthers 184.  | Lalande, M., Rauchopium 569.<br>Lamal, M., Verhalten des Morphins  |
| - Prüfung des Äthers 124   | in Lösungen u. im Organismus 478.  |
| - Prüfung des Bleisuperoxydes 184.<br>Kossel, A., Theophyllin 467.   | Lander u. Macfeyden, Ferment-<br>wirkung von Bakterien 905.  |
| Krafft, F., u. Göttig, J., homologe<br>Benzolderivate 81.  | Landrin, Löslichkeit der Bestandteile der Chinarinden 670.   |
| - und Schönherr, R., Thio-   | Lane, Cynara Scolymus 523.   |
| naphtole 551.<br>Kramer, E., schleimige Gärung   | Lange und Hoffmann, v., An-  |
| Kranzfeld, J., Kalium rhodanatum   | wendung von Ichthyol 804.<br>Langer, A., Bestandteile der Lyco-  |
| - Hydrarg. benzoic. oxydat. 709.   | podiumsporen 241, 289.<br>— Lycopodiumölsäure 625.<br>Langgaard, A., Schlafmittel 1142.  |
| — Darstellung von Zinc. sulfocarbol.   | 3, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1,  |
| - Klärung des Collodium 712.   | Lanquepin, desoxydierende Wir-<br>kung der Kälte 93.   |
| Kremel, A., Wertbestimmung von<br>Succus Liquiritiae 511.  | Lasser, O., Mittel gegen Haar-<br>schwund 563.   |
| •  |  |

| Laufenauer, K., Wirkung von Rubidium-Ammoniumbromid 903. Laurie, A. P., elektromotorisches Verhalten von Legierungen 472. Lawrence, Suspension von Wismutsubnitrat 518. Léger, E., Schädlichkeit bleihaltender Zinndeckel 616. — Reaktion auf Wismut 280. Lehmann, K. B., Bakterien in Cerealien 1047. — V., Chinäthonsäure 373. Leidié, E., Rhodiumverbindungen 283. Lenhardt, O. F., Eriodictyon californicum 522. Leipen, R., Caffeïnoxalat 654. Lewin, L., Bestandteile und giftige Wirkung von Anhalonium Lewini 131. — Vergiftungen durch Petroleum 133. Liebreich, O., Wirkung des dithio- | List, E., Schaumweine 1045.  K., Erkennung von Nitrobenzol neben Bittermandelöl 126. Lloyd, J. U., Bereitung der Fluidextrakte 800. Loew, O., Bildung von Zuckerarten 460. Loff, G., Nitrozimtsäure 366. Lowe, C. B., unreife Cubeben 522. Lunge, G., Schädlichkeit von Wassergas 325.  Theorie des Bleikammerprozesses 81.  und Jeckendorf, Bestimmung der Kohlensäure in der Luft 325, 329. Lüttke, J., Prüfungen von Natr. bicarbonic. 1092. Lynch, reine Milch 419. |
|---|---|
| salicylsauren Natron II 857.  | 36 1 377 3771 1 0 1 1   |
| - Haarwasser für Kopfhaut 903.  | Mabon, W., Wirkung des Sulpho-  |
| Liebermann, C., Cinnamylcocaïn  | nals auf Geisteskranke 807.   |
| 179.  | Macfarlane, Wirkung der Folli-  |
| — weitere Cocaïne 275.  | culi Sennae 1100  |
| - Hygrin 462.   | Macfayden und Lander, Fer-  |
| - und Giesel, F., Bereitung und   | mentwirkung von Bakterien 905.  |
| Synthese von Cocaïn 80.   | Maisch, innerlicher Gebrauch der  |
| - und Spiegel, L., Zersetzung   | Senfpräparate 519.  |
| aromatischer Kohlenwasserstoffe   | Manzelius, R., und Ekbom, A.,   |
| 551.  | Monofluornaphtaline 849.  |
| Lieventhal, E., Bereitung von   | Marcano, M.V., Yarak 283.   |
| Hydrarg. benzoic. oxydat. 606.  | - Gärung des Zuckerrohrsaftes 764.  |
| Lignon und Linossier, Be-   | - und Muntz, A., schwarze<br>Wasser am Äquator 515.   |
| stimmung von Chlor 284.   | A   |
| Limbourg, Th., antiseptische Wir-   | Marowski, Th., und Gläser, M.,  |
| kung der Gallensäure 374.   | Oxydation des Äthylenalkohols 1038.   |
| Dinos sier, Bestimmung von Phosphorsäure 284.   | — — Oxydation des Glycerins 1038.   |
| - und Lignon, Bestimmung von  |   |
| Chlor 284.  | Marpmann, G., bakteriologische<br>Arbeiten für die Apotheker 49.  |
| Linde, O., Syrupus Ferri jodati   | - Behrens, Zeitschrift für Mikro-   |
| 711.  | skopie 285.   |
| Lindet, Verzuckerung durch Dia-   | - Untersuchung des Wassers; von   |
| stase 668.  | F. Tiemann und A. Gärtner 766.  |
| Linroth, K., Wasserleitung in   | - Zeitschrift für wissenschaftliche   |
| Stockholm 327.  | Mikroskopie; von W. J. Behrens  |
| Lippmann, E. O. v., Rohrzucker  | 479.  |
| haltender Honig 38.   | Marquardt, A. und Michaelis,  |
| - seltenere Bestandteile der Rüben-   | aromatische Wismutverbindungen  |
| asche 274.  | 655.  |
| List, E., Verhalten geschwefelter   | Mattern, Borsäure zur Konser-   |
| Weine 657.  | vierung 658.  |

| Mayers, H. J., Bestandteile von<br>Geranium maculatum 716.                              | Moeller, J., Untersuchungen von<br>Thee 658.                     |
|---|--|
| Mays, F. J., Anwendung von Theïn, subcutan 470.   | Moerk, F. H., Prüfung auf Baum-<br>wollensamenöl mit Goldchlorid |
| Meyer, A., Dymock's Pharmaco-   | 521.   |
| graphia indica 1056.  — Sitz des scharf schmeckenden                                    | — Untersuchungen über Olivenöl<br>617                            |
| Prinzips im spanischen Pfeffer 318.  — synthetische Darstellungs-                       | Morris, Sideroxylon dulcificum 1049.                             |
| methoden der Kohlenstoffverbin-   | Morse und Burton, Zersetzung                                     |
| dungen; von K. Elbs 1103.   | des Kaliumjodates im Jodid 140.                                  |
| <ul> <li>L., Salpetersäureanhydrid 274.</li> <li>E. und Wertheimer, E., Oxy-</li> </ul> | Mosettig-Moorhoff, v., Mittel gegen Blasenkatarrh 1142.          |
| hämoglobin in der Galle 613.  | Mofs, J., falsche Rinde von Cas-                                 |
| - J. und Fischer, E., Oxydation   | cara sagrada 521.  |
| der Maltose 1039.   | Mosso, U., und Rondolli, A.,                                     |
| — Oxydation des Milchzuckers   368.   | Einatmung heißer Luft 1003.<br>Mourques u. Gautier, Morrhuin-    |
| - O. und Biltz, H., Dampfdichte   | säure 282.   |
| 462.  | neue Leberthranalkaloide 281.                                    |
| Meunier, J., Verbindung des   | Mumma, Fr. G., Calendulapräpa-                                   |
| Mannits mit Aldehyden 668.  | rate 186.<br>Mund, L., Darstellung von Chlor                     |
| Mente, A., Phosphor- und Schwefel-  | und Ammoniak aus Chlorammo-                                      |
| amide 182.<br>Merck, E., Meconarcein 230.   | nium 661.  |
| Merck, E., Narceïn 510.   | Muntz, A., Bestandteile des Nil-                                 |
| - Thymol-Quecksilberacetat 608.   | wassers 763.  und Marcona, V., schwarze                          |
| Merget, Nachweis von Queck-   | Wasser am Äquator 515.   |
| silber in tierischen Abscheidungen<br>616.  | Müntzer, C., Prüfung von Extr.                                   |
| Mering, J. v., Anwendung und  | Glycyrrhizae 187.<br>Murphey, E., Rinde von Diospyros            |
| Wirkung von Amylenhydrat 858.   | virgiana 523.  |
| - Chloralamid 798.  | Musset, Fr., Nachweis der sal-                                   |
| Messinger, J., und Vortmann, G.,<br>jodierte Phenole 1043.                              | petrigen Säure in Trinkwasser 416.                               |
| Michaelis, H., Aufbewahrung von   | Mylius, F., Prüfung des Glases 369.                              |
| Sublimatlösung 417.   | - und Foerster, F., Löslichkeit<br>von Glas in Wasser 651.       |
| Michaelis, A., und Marquardt,   |  |
| A., aromatische Wismutverbin-<br>dungen 655.  |  |
| Mitchell, Mittel gegen gelbes   | N.   |
| Fieber 1101.  | Nagelvoort, J.B., Untersuchung<br>spanischer Fliegen 757.        |
| Mittelbach, F., Harnsäure bei   | spanischer Fliegen 757.  |
| Kräuterfressern 83.<br>Mittmann, O., Bayöl 529.   | - Vorkommen von Cholesterin                                      |
| Modigliano, E., Entfärbung von  | Nelissen, F., ameisensaures                                      |
| Harn 519.   | Natron als Reduktionsmittel 34.                                  |
| Moody, F., Benzoësorten 186.  | Neumann, G., Bestimmung des                                      |
| Mörner, Ausscheidungsstoffe von<br>Antifebrin 1050.                                     | Zinks neben Mangan 272.  |
| Mohn, Mittel gegen Keuchhusten  | - Halogenquecksilbersäuren 850.<br>Neufs, C., und Warnecke, H.,  |
| 382.  | Morphinchlorid und Bittermandel-                                 |
| McCay, L. W., Wirkung von   | wasser 230.  |
| Schwefelwasserstoff auf $As_2O_5$ 659.  | Newth, äufserliche Verwendung des Antifebrins 758.               |
| 009.  | ues Anthebrins 190.  |

#### N.

> th, äufserliche Verwendung Antifebrins 758.

| Newton, Symphoricarpus vulgaris 522.   | Pfeifer, E., Aufsicht des Pilzmarktes 116, 1137.  |
|--|---|
| Nilson, L. F., Untersuchung der<br>Butter 852.   | <ul> <li>Steinholz</li> <li>L., Schwefeln der Weine</li> <li>459.</li> <li>657.</li> </ul>          |
| - und Pettersson, O., Indium-<br>chloride 472.   | Pfuhl, L., Desinfektion der Cholera-<br>und Typhusstühle 1048.                                      |
| 0.   | Pieszczek, E., Darstellung von<br>Quecksilbersalicylat 172.<br>Piffart, indische Tinte 421.         |
| Obalinsky, gemischte Narkose 238.  | Pinner, A., Benzaldehyd 845.  — Resorption des Quecksilbers 856.                                    |
| Ölschlägel, C., und Ladenburg,<br>A., Pseudo-Ephedrin 848.                             | Plugge, P. C., Verbreitung des<br>Andromedotoxins 164.  |
| Ogle, J., Tragakantgummi 904.<br>Ostwaldt, W., Einheit der Atom-                       | - Wirkung des Saccharins auf die Verdauung 561.   |
| gewichte 650.<br>Otto, A., u. Wallach, O., Pinol 1139.                                 | Plumert, Rezeptformen für Queck-<br>silbersalicylat 563.  |
| - R. und Tröger, J., Synthese der<br>Ketonsäuren 754.                                  | Podwissotzky, Wirkung von<br>Adonis vernalis 141.   |
| <ul> <li>Gaben von Sulfonal</li> <li>u. Beckurts, Jeyes Creolin 312.</li> </ul>        | Pohl, O., Einwirkung von Säure-<br>chloriden auf Arsentrioxyd 649.<br>Poleck, Th., und Thümmel, K., |
| ₽.   | Vinylalkohol im Äther 961.<br>Popovici, Bestimmung des Ni-  |
| 4.   | kotins 558.   |
| Paillard, M., Ersatz für Stahl 665.<br>Painter, H. T., Pycnanthemum<br>linifolium 233. | Poulet, Hippursäure im Magensaft<br>516.<br>Prescot und Ewell, E., Gehalt                           |
| Pagnoul, A., Nachweis fremder<br>Farbstoffe im Wein 568.                               | der Salicylsäure an homologen<br>Säuren 417.  |
| Palangié, Wein aus trockenen<br>Beeren 567.  | Proskauer, B., Nachweis der<br>salpetrigen Säure im Trinkwasser                                     |
| Pharmakopoe - Kommission, Mit-<br>teilungen 222.                                       | 513.<br>Püllin, Arsenik gegen Warzen 564.<br>Pusch, Th., über Seifen von P. J.                      |
| Planchon, Nachweis von Margarin<br>in Butter 93.<br>Pasqualini, Ölgehalt von Handels-  | Eichhoff 1006.  |
| samen 423. Paul, H., u. Cownley, J., Handels-  | Q.  |
| sorten von Chininsulfat 517.   | Quackenbusch, F. B., Asclepias  |
| Pauschinger und Fürth, E.,<br>Antipyrinvergiftungen 803.                               | cornuti und tuberosa 522.   |
| Perrens, weiches Opium 417.  | •   |
| Petersen, E., Fluorverbindungen<br>des Vanadiums 849, 1038.                            | R.  |
| - Fluorvanadium 82.<br>Petit, A., Phenolcoffeïn 568.                                   | Rabenau, J., Guajaksorten 234.<br>Rabow, S., Anwendung von Hyos-                                    |
| - Anwendung borsaurer Alkaloide  | cin 1002.   |
| Petterson, G., und Nilson, L. F.,<br>Indiumchloride 472.                               | Radan, G., Vanadinsaure Salze 554.<br>Rammelsberg, ammoniakalische<br>Quecksilberverbindungen 181.  |
| Pfeifer, Fr., Gehalt des Bieres an   | - C., Eisencyanidverbindungen 655.<br>Raudnitz, R. W., Verdaulichkeit                               |
| Pfeiffer, E., Vorkommen von  | der Milch 1140.   |
| Schwefelwasserstoff in Stafsfurt 1134.   | Raulin, Bleichen durch Mikro-<br>organismen 139.  |

| Raumer, E. v., u. Sendtner, R.,<br>Untersuchung der Butter 322.<br>Rawlins, W. F., Magnolia glauca                  | Reuter, L., Wirkung des Chloral-<br>hydrates auf Glas 799.   |
|---|--|
| Rawson, S. G., Reaktion von   | Reverdin, F., und La Harpe,<br>Bestimmung des Mangansuper-<br>oxyds 669.                                   |
| Tannin und Gerbsäure 570.<br>Raynau, A., Zersetzung von Natrium benzoicum in Arzeneien 763.                         | — Nachweis des Kohlenoxydes in der Luft 669.   |
| Raynaud, Kupfervergiftung durch<br>grüne Bohnen 138.<br>— H., u. Suilliot, H., Fabrikation                          | Reychler und Wilde, Verwand-<br>lung der Ölsäure in Stearinsäure<br>904.                                   |
| von Jodoform 475.<br>Reeps, L., und Buzzi, E., Thyol<br>und Ichthyol 511  | Rey-Pailhade, J. de, Verhalten<br>tierischer Gewebe gegen Schwefel<br>612.                                 |
| Regnauld, J., Wirkung des Methylenchlorids 765. Reichardt, E., Analyse der Ottilien-                                | Reynolds, E., Thiocamf 863, 1002.<br>Ribau, Bestimmung des Zinks 138.<br>Richards, Mittel gegen Harnlassen |
| quelle zu Suhl 645.  Bestimmung des Jodes mit Eisenchlorid 642.   | — und Jannasch, Bestimmung<br>der Schwefelsäure neben Eisen  |
| <ul> <li>Elementaranalyse flüchtiger</li> <li>Flüssigkeiten 640.</li> <li>Jahresbericht der Fortschritte</li> </ul> | 651.<br>Richardson, A., Einwirkung des<br>Lichtes auf Chlor-, Jod und Brom-                                |
| der Pharmacie etc. von H. Beckurts<br>480.<br>— verfälschte Bleiglätte 753.   | wasserstoffsäure bei Gegenwart<br>von Sauerstoff 474.<br>Riedel, J. D., Darstellung des                    |
| - Zinkstaub 752.<br>Reichl, C., Reaktion auf Eiweis-  | Riefs, L., Wirkung der Chlorate 560.   |
| Reider, E. S., Catechusorten 572.  Reinhardt, C., denaturierter   | Ritsert, E., arsenhaltiges Glycerin<br>231.<br>— Bestimmung des Schmelzpunktes                             |
| Spiritus zum Brennen 34.<br>— haltbare Lösungen der Wein-   | 899.  — Nachweis kleinster Mengen Arsen  |
| und Citronensäure 35. Reifs, E., Fichtelit 462.   | 708.  — Prüfung von Glycerin 32.   |
| Re'itmair, E., und Stutzer, A.,<br>Zusatz von Zucker zum Kaffee-<br>brennen 279.                                    | <ul> <li>Prüfung von Schweinefett 233.</li> <li>Reaktion auf Methacetin 898.</li> </ul>                    |
| Reuter, L., Alter und Identität der Senegawurzel  | <ul> <li>Somnal</li> <li>Prüfung des Glycerins</li> <li>Ritthausen, A., Betaïn und Cholin</li> </ul>       |
| - Digest of criticism of the United<br>States Pharmacopoeia 576, 1152.<br>- Eukalyptushonig 872.                    | in Vicia sativa 849.<br>Roch, G., Reagens auf Eiweiss 998.   |
| - Proceedings of the American<br>Pharmaceutical Association 384.  | Roese, B., Untersuchung von Butter 329.  |
| - Morphinchlorid und Bittermandel-<br>wasser 800 Senegawurzel, Bestandteile 309,                                    | Roettger, H., Pfefferuntersuchungen 1046.  — Untersuchung von Fleischextrakt                               |
| - Terza riunione d'Igienisti Ita-   | 1046.<br>Rohde, A., Nickelkochgeschirre  |
| liani 383.  — The pharmaceutical Era 1152.  | 1047.<br>Romunde, van, Chinapflanzungen  |
| - Twenty-fifth Annual Report of<br>the Philadelphia College of Phar-<br>macie                                       | in Java 424, 671.  - Chinarinden von Java 1000.  |
| macie 1151. —Wertbestimm. v. Blatta orient. 868.  | Rondolli, A., und Mosso, U.,<br>Einatmung von heißer Luft 1003.  |

| Roosevelt, J. W., Kaliumkobalt-                             | Schlegel, Bestimmung des spez.                  |
|---|---|
| nitrit 140.   | Gewichts im Bleizinn 1047.                      |
| Rosenbach, O., Mittel gegen Nacht-                          | Schmidt, A., und Wurster, C.,                   |
| schweifs der Phthisiker 903.                                | Kohlensäuregehalt des mensch-                   |
| Rosenheim, Th., Säuren des                                  | lichen Harnes 609.                              |
| Magens 561.   | Schmidt, E., Untersuchungen der                 |
| Rullmann, Wasseruntersuchungen 449.                         | Fette, Öle etc., von C. Schaedler               |
| Rumpf, Wirkung des Phenacetins                              | 574.  |
| 381.  | Schneider, R., Kupferchlorid und                |
|   | Kaliumeisensulfid 181.                          |
| Russanow, A., Benzaldehyd mit<br>Phenol und Thymol 1040.    | - A., Salzsäure beim Verbrennen                 |
| Rusby, H. H., Eschscholtziaarten                            | des Chloroforms 609.                            |
| 812.  | Schniderschitz, H., Skraup, H.,                 |
| - Professor 814.  | und Würstl, J., Chinaalkaloide                  |
| Rusby, H., Mutisia viciaefolia 235.                         | 464.  |
| - Phoradendron flavescens 1144.                             | Schoepp, Anwendung von saurem                   |
| Rüdorff, Fr., Bestimmung des                                | Calciumphosphat 803.                            |
| Rüdorff, Fr., Bestimmung des<br>Kupfers, elektrolytisch 83. | Schönherr, R., und Krafft, F.,                  |
| - Verbindungen der arsenigen Säure                          | Thionaphtole 551.                               |
| mit Jod- und Bromnatrium 79.                                | Schreib, H., Reinigung des Abfallwassers 327.   |
|   | wassers 327.  — Verhalten von kalkhaltigem Ab-  |
|   | fallwasser 36.                                  |
| S.  | Schreiber, H., Berberin und                     |
|   | Hydroberberin 82.                               |
| Saalfeld, Anwendung von Salol                               | Schröder, M. J., Nachweis des                   |
| 564.  | Antifebrins im Phenacetin 226.                  |
| Sabatier, P., Umwandlung der                                |   |
| Metaphosphorsäure 759.                                      | — Auffindung des Antifebrins in Phenacetin 185. |
| Salkowski, E., Bildung flüchtiger                           | - H., Hydrangin 521.                            |
| Fettsäuren bei Gärung des Harns                             | - und Trimble, H., Kampferöl-                   |
| 467.  | sorten 809.                                     |
| Salomon, G., Wirkung des Para-<br>xanthins 375.             | — Birkenöl und Wintergrünöl                     |
| xanthins<br>Salzer, Th., Prüfung der Bleiglätte             | 1004.   |
| 125.  | Schwicker, A., Sulfite und Thio-                |
| - Untersuchungen fetter Öle mit-                            | sulfate 847.                                    |
| tels Phenol 433.  | Shenstone, W. A., und Cundall,                  |
| Salzmann, H., u. Willgerodt, C.,                            | J. T., Bestimmung von Ozon im                   |
| halogensubstituierte Toluole und                            | Sauerstoff 475.                                 |
| Benzoësäuren 756.   | Shuler, D. P., Kupfergehalt von                 |
| Schacht, C., Chloroform 865.                                | Extrakten 421.                                  |
| Scheibler, C., Melitriose 846.                              | Schulze, E., Zusammensetzung                    |
| Schelenz, H. E., Ozongehalt der                             | des Pflanzengewebes 656.                        |
| Seeluft 224.  | - und Steiger, E., Lecithingehalt               |
| Schenkel, J., Brennen von de-                               | von Pflanzensamen 556.                          |
| naturiertem Spiritus 232.                                   | Schunck, E., Phyllotannin 141.                  |
| Schiff, H., Phloroglucingerbsäure                           | Schürmann, E., Verwandtschaft                   |
| 755.  | des Schwefels zu Schwermetallen                 |
| Schindler, S., Adenin u. Guanin                             | 277.  |
| und Derivate 557.   | Schwarz, C., gefärbtes Insekten-                |
| Schlagdenhauffen, F., und                                   | pulver 33.                                      |
| Heckel, E., Bestandteile der                                | Schweifsinger, O., salpeterhal-                 |
| Früchte von Dialium nitidum 429.                            | tiges Natriumhydrat 127.                        |
| — — Milchsaft der Bassia latifolia                          | Schwimmer, Heilung von Zungen-                  |
| 430.  | rissen 420.                                     |

| Smith, C. J., Behandlung der                                       | Stevens, Prüfung auf Verfälschung                               |
|--|---|
| Gonorrhöe 142.   | des Pfefferminzöles 513.  |
| See, G., Wirkung des Milchzuckers                                  | Stockmann, R., physiologische                                   |
| 1050.  | Wirkung von Borneol 236.  |
| Sell, E., Untersuchung von Brannt-                                 | — und Dott, D. B., Derivate des<br>Morphins 39.                 |
| wein auf Fuselöl 37.   | Stockmeier, ranzide Speisefette                                 |
| Sendtner, R., u. Raumer, E., v.,                                   | 1047.   |
| Untersuchung der Butter 322.<br>Seuther, E., v., Verbindung von    | Stochr, C., Konstitution des Ec-                                |
| Papaverin mit Phenacylbromid                                       | gonin 651.  |
| 178.   | Stone, W. E., und Tollens, B.,                                  |
| Setterblad, Anwendung von  | Gärung verschiedener Zucker 277.                                |
| Guajakharz 803.  | Straufs, J., Impfung der Rotz-                                  |
| Séquard, Brown-, Wirkung des                                       | krankheit 667.  |
| Spermins 1053.   | Stransky, S., Zahlenreihen der                                  |
| Shick, W. F., Wirkung des Sul-                                     | Atomgewichte 462.   |
| phonals 808.   | Stromeyer, W., arsenhaltiges Zink-<br>oxyd 549.                 |
| Sjöqvist, J., Bestimmung der                                       | oxyd 549.<br>Stukowenko, Anwendung von                          |
| freien Salzsäure im Magensafte 379.                                | Hydrarg. benzoic. oxydat. 318.                                  |
|  | Studer, B., und Demme, Ver-                                     |
| Skraup, H., und Wiegmann, D.,                                      | giftung mit Helvella esculenta 562.                             |
| Zersetzung des Morphiums 553.  — Schniderschütz, H., und           | Stutzer, A., Obstkraut 279.                                     |
| Würstl, J., Chinaalkaloide 464.                                    | - und Reitmair, O., Zusatz von                                  |
| - und Wuerst, J., Konstitution                                     | Zucker beim Kaffeebrennen 279.                                  |
| der Chinaalkaloide 850.  | - künstliche Kaffeebohnen 279.                                  |
| Smith, J., schwefelhaltige Ver-                                    | Stevenson, J. E., Untersuchung amerikanischer Pfeffersorten 43. |
| bindungen der Cruciferen 128.                                      | Suillot, H., und Raynaud, H.,                                   |
| Soave, M., und Giacosa, Bestand-                                   | Fabrikation von Jodoform 475.                                   |
| teile von Xanthoxylonarten 569                                     | Swain, W. F., Gehalt der Gewürz-                                |
| Roggen- und Weizenmehl 609.  | nelken an fettem und ätherischem                                |
| Roggen- und Weizenmehl 609.<br>Soret, A., Gasgehalt elektrolytisch | Öle 419.  |
| gefällten Kupfers 330.   | Symons und Gerrard, Ulexin 861.                                 |
| Soubeiran, L., Gewinnung des                                       | Szilasi, J., grünes Ultramarin 554.                             |
| Sago 669.  |   |
| Spiegel, L., u. Liebermann, C.,                                    |   |
| Zersetzung aromatischer Kohlen-                                    |   |
| wasserstoffe 551.  | Т.  |
| Spring, Mittel gegen Fußschweiß                                    | Tafel, J., und Fischer, E., Ver-                                |
| 565.   | halten künstlichen Zuckers 274.                                 |
| Stoddart, F. W., Verfälschung von Pfeffer 659.                     | Tammann, G., Fluor im Or-                                       |
| Stadthagen, Harngift 802.  | ganismus 85.  |
| Stark, Reaktion des Antipyrins                                     | Tauret, C., Ergosterin 468.                                     |
| 718.   | Ter-Zakariant, Eschscholtzia                                    |
| Starting, A., Bereitung der Benzoë-                                | californica 714. Thiel, M., Bundwurmmittel 470.                 |
| säure aus Harz 410.  | Thoifs, G., Verhalten von Adenin                                |
| Steiger, E., und Schulze, E.,                                      | 556.  |
| Lecithingehalt von Pflanzensamen                                   | Thornton, H. B., käufliches Zink-                               |
| Steinach, Anwendung von Stro-                                      | oxyd 139.   |
| phantus 1052.  | Thümmel, K., Ammoniumbromid                                     |
| Stengelin, Ungt. Aq. Rosae 519.                                    | 270.  |
| Stern, E., Lanolinsalben 319.                                      | - Quecksilberoxychloride 589.                                   |
|  |   |

Thümmel, K. und Poleck, Th., Vinylalkohol im Äther 961. Valenta, E., Ucuhubafett 184. Valser und Grandval, Verfäl-Tollens, B., u. Gans, R., Quittenund Salepschleim schung der Ölsäure und Nachweis - - Zuckersäure als Reagens auf Dextrose 276. - und Stone, W. E., Gärung verschiedener Zucker 277.- und Wheeler, H. J., Holzgummi und Holzzucker 650. - und Washburn, J. H., Rohrzucker im Mais 650.Traub, M. C., Zusammensetzung verschiedener Tinkturen 900. Trillich, H., Bestimmung freier Kohlensäure im Wasser 1044.Trimble, H., Sheperdia argentea 235.— Lewisia rediviva 332. Catechusorten 44. - u. Schroeter, H., Handelssorten des Kampferöles — — Wintergrünöl und Birkenöl Tripold, Wirkung von Phenacetin Natriumthiosulfates zu Säuren und und Thallin Troeger, J., u. Otto, R., Synthese der Ketonsäuren Phenole Troisier und Bourquelot, Assimilation des Milchzuckers 566. Turner, T., Einfluss des Siliciums auf Eisen und Stahl Twerdomedoff, S. und Hell, C., Ol von Cyperus esculentus 848 U. Udránszky, L. v., Furfurol-

85, 464. reaktionen - Stoffwechsel der Bierhefe - und Baumann, E., Vorkommen von Ptomaïnen bei Cystinurie 855. Uffelmann, Untersuchung Luft Ungar, E., und Bodlaender, G., Wirkung der Zinnsalze Unger, H., Prüfung des Unguentum Hydrargyri cinereum Utescher, E., u. Dieteerich, E., Bereitung von Spiritus saponatus Urwanzoff, L., Oxydation der Erucasäure 652.

#### V.

427.Vaubel, W., Verhalten des Natriumthiosulfates gegen Säuren 847. Variot, Wirkung des Spermins 1053. Vielhaber, H. C., Hydrargyr. oxydat. rubr. 121. Vigier, P., Ol. cinereum 567. Vignon, L., gefälltes Zinn 282.- Oxydation des Zinns 470. Villard u. de Forcrand, Hydrate des Schwefelwasserstoffs 470. Villejean und Dalché, giftige Wirkung von Bismuth. subnitric.

Vincent, C., und Delachanal, Eigenschaften des Sorbits 615. Vogel, H., Untersuchung der Milch 852. Vortmann, G., Verhalten des

Metallsalzen 1042. - und Messinger, J., jodierte Voswinkel, A., Paradiäthylbenzol

Vulpius. G., Handbuch der praktischen Pharmacie; von Beckurts 48, 719. und Hirsch Universalpharmakopöe; von Br.

 Realencyklopädie der Pharmacie; von Geißler und Möller - Eigenschaften des Terpinhydrates

607. - O. Schlickum's Lebenslauf 817. - Prüfung der Präparate auf Eisengehalt

Bereitung und Prüfung von Hydrargum oleïnicum 997.

#### W.

Wache, R., polymerisierte Nitrile Wade, Aluminiumsesquisulfit und -persulfit Wagner, G., Oxydation der Kohlenwasserstoffe Waldbauer, J., und Bayard, A.,

Nachweis von Baumwollensamen- | Wilson, J. A., Nachweis fremder fett im Schweineschmalz 330. Fette im Schweineschmalz 610.

| Nachweis von Baumwollensamen-                | Wilson, J. A., Nachweis fremder     |
|--|-------------------------------------|
| fett im Schweineschmalz 330.                 | Fette im Schweineschmalz 610.       |
| Wallach, O., ätherische Öle 756.             | — verfälschtes Gummi arabicum 718.  |
| - und Otto, A., Pinol 1139.                  | Windisch, C., Bestimmung des        |
| - Prüfung ätherischer Öle 32.                | Fuselgehaltes im Alkohol 322.       |
| Ward, J. S., Bestimmung der                  | Winkler, A., alkalihaltiger Nickel  |
| Citronen- und Weinsäure in                   | und Kobalt 552.                     |
|  |                                     |
|  | Woelfler, schädliche Wirkung des    |
| Warden, J. C., Embeliasäure 40.              | Cocaïns 802.                        |
| - und Dymock, Bestandteile und               | Wolley, E. J., und Dunstan,         |
| Anwendung von Picrasma quas-                 | Darstellung und Wirkung der         |
| sioides 859.                                 | Nitrite der Paraffinreihe 238.      |
| Warnecke, H., Verhalten von                  | Worall, Vergiftung durch Hyoscin-   |
| Morphin zu Bittermandelwasser                | hydrobromid 238.                    |
| 125.   | Wright, Entbitterung von Cascara    |
|  | sagrada 31.                         |
| - und Neufs, C., Morphinchlorid              | sagrada 31.                         |
| und Bittermandelwasser 230.                  | Wurster, C., Bestimmung des         |
| Washburn, J. H., u. Tollens, B.,             | Ammoniaks im Harn 560.              |
| Rohrzucker aus Mais 650.                     | - Wirkung des Wasserstoffsuper-     |
| Wederski, N., Nachweis der                   | oxyds auf Kohlehydrate und          |
| Kohlehydrate im normalen Harn                | Säuren 561.                         |
| 372.   | - Bestimmung der Nitrite 1039.      |
| Weigert, B., Bestimmung des                  | - und Schmidt, A., Kohlensäure-     |
| Glycerins im Wein 232.                       | gehalt des menschlichen Harns       |
| - L., Untersuchung des Weins auf             | 609.                                |
|  |                                     |
|  | Würst, J., und Skraup, Zd. H.,      |
| Weigmann, H., Prüfung von                    | Konstitution der Chinaalkaloide     |
| Weizen 36.                                   | 850.                                |
| Welch, G. T., schädliche Wirkung             | Würstl, J., Skraup, H., und         |
| der Borsäure 802.                            | Schniderschitz, H., China-          |
| Weller, A., Methacetin 710.                  | alkaloide 464.                      |
| Wertheimer, E., und Meyer, E.,               |                                     |
| Oxyhämoglobin in der Galle 613.              |                                     |
| Wesener, M., Kupfergehalt von                | Y.                                  |
|  |                                     |
| Essiggurken 329.<br>Weyl, Th., Creoline 275. | Yvert, A., Quecksilberchlorid gegen |
|  | Cholera 320, 382.                   |
| Wheeler, J. H., und Tollens, B.,             | Yvon, M., Bestimmung von Blei       |
| Holzgummi und Holzzucker 650.                | 284.                                |
| Wichmann, G., und Gatter-                    | 201.                                |
| mann, L., Aldehydblau 366.                   |                                     |
| Wiegmann, D., und Skraup, H.,                | 78                                  |
| Zersetzung des Morphins 553.                 | Z.                                  |
| Wiernick, J., Schwefelkohlenstoff            | Záhor, H., Bestimmung des Ei-       |
| und Dimethylanilin 81.                       | weisses im Harn 376.                |
| Wilde und Reychler, Umwand-                  | Zalocostas, N., Spongin 477.        |
| lung der Ölsäure in Stearinsäure             | Zeckendorf und Lunge, G., Be-       |
| 904.   | etimpung den Vehlensterne is 3-     |
|  | stimmung der Kohlensäure in der     |
| Willgerodt, C., u. Kornblum, A.,             | Luft 325, 329.                      |
| Jodierung phenolartiger Körper               | Zeitler, J. N., Untersuchungen      |
| 555.   | von Milch 328.                      |
| - und Salzmann, H., halogen-                 | - Pfefferuntersuchungen 323.        |
| substituierte Toluole und Benzoë-            | Zipperer, P., Prüfung von Thee      |
| säuren 756.                                  | und Kakao 658.                      |
| 100.   | 000:                                |
|  |                                     |

Anne Buttering Cont.

Zum Zwecke der Beseitigung der Mifsstände, welche sich aus der Benutzung verschiedener Regeln und Vorschriften für die nicht in dem amtlichen Arzeneibuch enthaltenen, aber gleichwohl thatsächlich gebrauchten Arzeneimittel in den einzelnen deutschen Apotheken mit Nothwendigkeit ergeben, hat sich der Vorstand des Deutschen Apotheker-Vereins entschlossen, ein

# Ergänzungsbuch (Supplement) zur nächsten Pharmakopöe

herauszugeben und setzt dabei voraus, daß dasselbe schon im Interesse der gleichen Beschaffenheit aller Arzeneimittel in sämtlichen deutschen Apotheken ganz allgemeine Benutzung finden werde. Dieses Werk wird im Selbstverlage unseres Vereins erscheinen und von dessen Pharmakopöe-Kommission unter Leitung von Herrn Dr. Vulpius bearbeitet werden, welch letzterer sich zur Übernahme dieser Arbeit und des damit verbundenen Vorsitzes der Pharmakopöe-Kommission lediglich deshalb hat bereit finden lassen, weil unser Vereinsvorstand beschlossen hat, den gesamten Reinertrag dieses Buches den Hinterbliebenen des um Pharmakopöe - Kommission so verdienten Kollegen Schlickum zuzuwenden. Es hat dieses Vorgehen unseres Vereins weder etwas Befremdendes, noch bietet es etwas Neues. Die American Pharmaceutical Association hat mit der Schaffung des "National Formulary of unofficinal preparations" ein Gleiches gethan und auch in Frankreich steht man auf dem Punkte, dem gegebenen Beispiel zu folgen. Man hat eben allerwärts erkannt, dass einheitliche Behandlung dieser Angelegenheit not thut und dass das Nebeneinanderbestehen verschiedenartiger Supplemente zur Pharmakopöe in einem und demselben Lande von Übel ist. Nur ein gewissermaßen officiöses, von einer großen Korporation ausgehendes und von ihr zur Annahme und allseitigen Beachtung empfohlenes Werk vermag da Abhilfe zu schaffen. Voraussichtlich wird unser Vereinssupplement siah keineswegs auf galenische Präparate beschränken, sondern auch Vegetabilien und Chemikalien, unter letzteren besonders auch die neueren Mittel, berücksichtigen. Was dieses Buch den Kollegen aber besonders sympathisch machen und zu seiner raschen Anschaffung in allen Apotheken führen wird, das ist der oben erwähnte humane Zweck, zu welchem der

Reingewinn dieser Unternehmung verwendet werden soll. Wir bitten deshalb auf das in Aussicht genommene Werk, welches wohl in keiner deutschen Apotheke entbehrt werden kann, uns Bestellungen baldgefälligst zugehen zu lassen, damit

die Höhe der Auflage festgesetzt werden kann.

Das Buch wird in gebundenem Zustande geliefert werden und voraussichtlich den Preis von Mk. 6,— nicht überschreiten.

Berlin SW. 12, Zimmerstr. 3/4.

Der geschäftsführende Ausschufs

des

Vorstandes des Deutschen Apotheker-Vereins.

# Warmbrunn, Quilitz & Co. ARMBRUNN, QUILIZACO

40. Rosenthalerstrasse 40.

### BERLIN, C.

BERLIN, C.

670

9

200

3

500

5

500

5

50

= Neu! ---

BERLIN, C

岩子 23

当十

334

334

Perkolator aus emaill. Eisenblech, in zwei Grössen,

Pastillenstecher neuester Konstruktion.

Taschen-Spuckflaschen für Hustende nach Dettweiler. Carbolsäureflaschen und -Messgefässe.

Mischflaschen, Spülkannen (Irrigateurs) von Glas und Blech, vorschriftsmässige Thermometer und sonstige Geräte für Hebammen.

### EINBAND-DECKEN

### Archiv der Pharmacie

für 1889

ganz in der bisherigen Ausführung, Kaliko-Decken mit vorgedrucktem Titel und Rückentitel in Goldschrift, können gegen Einsendung von 70 Pf. in Briefmarken franko bezogen werden von dem

Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, BERLIN SW. 12, Zimmerstrasse 3/4.

Einwickelpapiere,

eleg. Farben, 5 Ko. frei M 5. Oberwesel a. Rh. Fr. Reusch. Rhein- und Moselweine.

eigenes Wachstum.

Extr. Filicis Ph. G. II.

Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders, 1117

Blankenburg a/Harz.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 18.

Soeben erschien:

## Elemente der forensisch-chemischen Analyse.

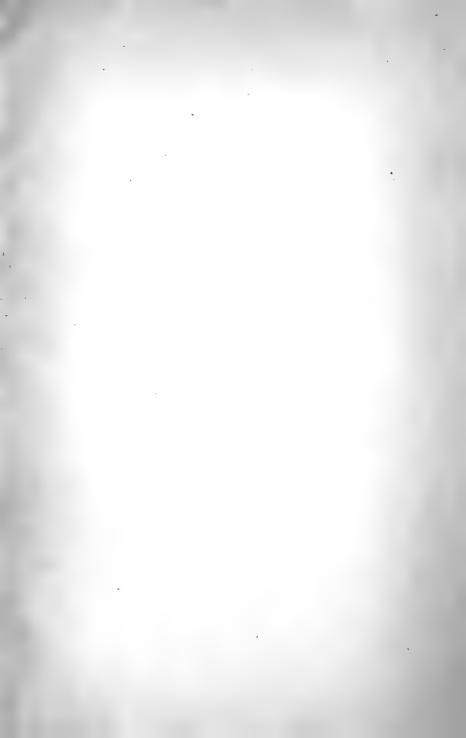
Zum Gebrauch bei dem praktischen und theoretischen Unterrichte der Studierenden der Pharmacie u. Chemie und als kurzes Nachschlagebuch.

Von Dr. Joseph Klein,

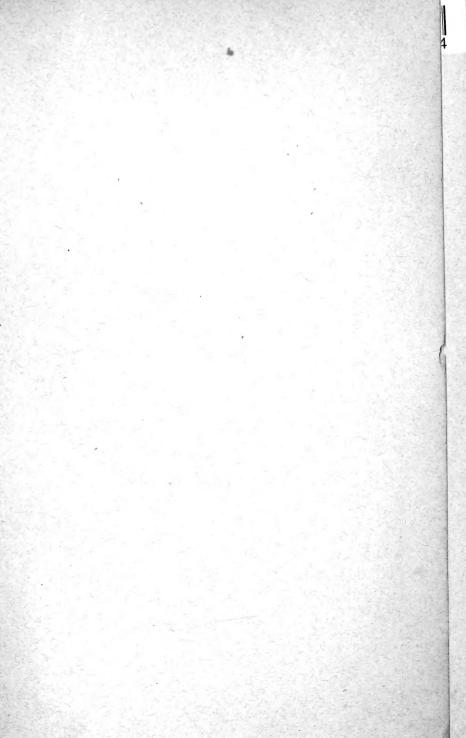
Privat-Dozent und Lehrer der pharm, und analyt. Chemie an der technischen Hochschule zu Darmstadt.

80. Mit 9 Holzschnitten. Gebunden Al. 2,-.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.









New York Botanical Garden Library
3 5185 00274 5634

